

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
GEOLOŠKI ODSJEK

Iva Olič

MINERALOŠKE I GEOKEMIJSKE KARAKTERISTIKE
SREDNJEMIOCENSKIH TUFOVA S LOKALITETA
BUKOVA GLAVA, KRNDIJA

Diplomski rad

Zagreb, 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
GEOLOŠKI ODSJEK

Iva Olić

Mineraloške i geokemijske karakteristike srednjemiocenskih tufova
s lokaliteta Bukova Glava, Krndija

Diplomski rad
predložen Geološkom odsjeku
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta
Sveučilišta u Zagrebu
radi stjecanja akademskog stupnja
magistra geologije

Zagreb, 2018.

Ovaj diplomski rad izrađen je na Mineraloško-petrografskom zavodu Geološkog odsjeka pod vodstvom izvanrednog profesora dr. sc. Marijana Kovačića i uz neposredno vodstvo dr. sc. Frane Markovića u sklopu Diplomskog studija geologije na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište u Zagrebu

Prirodoslovno-matematički fakultet

Geološki odsjek

Diplomski rad

MINERALOŠKE I GEOKEMIJSKE KARAKTERISTIKE SREDNJEMIOCENSKIH TUFOVA S LOKALITETA BUKOVA GLAVA, KRNDIJA

IVA OLIĆ

Rad je izrađen na Mineraloško-petrografskom zavodu Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Horvatovac 95, 10 000 Zagreb, Republika Hrvatska.

Sažetak: U diplomskom radu analizirana su tri uzorka tufa s neposrednim podinama i krovinama s lokaliteta Bukova glava na Krndiji. Rezultati mineraloških i geokemijskih istraživanja pokazali su kako sva tri tufa pripadaju neutralnoj seriji stijena, a kao izvor vulkanizma pretpostavljen je aktivni kontinentalni rub u sjeverozapadnim i središnjim Istočnim Karpatima. Prema fosilnoj zajednici iz podinskih i krovinskih naslaga, relativna starost prvog i trećeg tufa je kasnobadenska, s tim da je treći tuf taložen na granici sa sarmatom, dok je četvrti tuf sarmatske starosti. Prvi tuf je taložen u dubljevodnim marinskim okolišima, a tendencija oplicavanja vidljiva je u okolišu taloženja trećeg tufa da bi se četvrti tuf taložio u plitkovodnim okolišima reduciranog marinskog saliniteta.

Ključne riječi: baden, Panonski bazen, sarmat, Sjevernohrvatski bazen, tufovi

Rad sadrži: V + 53 stranica, 27 slika, 11 tablica, 50 literaturnih navoda

Jezik izvornika: hrvatski

Rad je pohranjen u: Središnjoj geološkoj knjižnici Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Horvatovac 102a, 10 000 Zagreb, Republika Hrvatska

Mentor: izv. prof. dr. sc. Marijan Kovačić

Neposredni voditelj: dr. sc. Frane Marković, poslijedoktorand

Ocjenjivači: izv. prof. dr. sc. Marijan Kovačić

prof. dr. sc. Darko Tibljaš

doc. dr. sc. Karmen Fio Firi

Rad prihvaćen: 25. rujna 2018. godine

BASIC DOCUMENTATION CARD

University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Geology

Master Thesis

MINERALOGICAL AND GEOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF THE MIDDLE MIOCENE TUFFS FROM BUKOVA GLAVA LOCALITY, KRNDIJA MOUNTAIN

IVA OLIĆ

Thesis completed at the Institute of Mineralogy and Petrology, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 95, 10 000 Zagreb, Croatia.

Abstract: In this paper three tuff samples were analysed with underlying and overlying beds from Bukova glava locality on Mt. Krndija. The results of mineralogical and geochemical analyses have shown that all three tuffs belong to neutral rock series and volcanism source is presumed to be active continental margin in the northwest and central East Carpathians. Due to the fossil record in underlying and overlying beds, the relative age of the first and third tuff is determined as Late Badenian, while the third tuff was deposited on the border with Sarmatian, and the relative age of the fourth tuff is Sarmatian. The first tuff was deposited in deep-water marine environment. The shallowing tendency is visible in the third tuff depositional environment while the fourth tuff was deposited in shallow marine environment of reduced salinity.

Keywords: Badenian, North Croatian Basin, Pannonian basin, Sarmatian, tuffs

Thesis contains: V + 53 pages, 27 figures, 11 tables, 50 references

Original in: Croatian

Thesis deposited in: the Central geological library, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a, 10 000 Zagreb, Croatia

Supervisor: Marijan Kovačić, associate professor

Assistant supervisor: Frane Marković, postdoctoral researcher

Reviewers: Marijan Kovačić, associate professor

Darko Tibljaš, full professor

Karmen Fio Firi, assistant professor

Thesis accepted: 25th of July 2018

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. GEOLOŠKI SMJEŠTAJ ISTRAŽIVANOG PODRUČJA	4
2.1. Razvoj Panonskog bazena	4
2.2. Geografski smještaj i geologija istraživanog područja	7
3. METODE ISTRAŽIVANJA	10
3.1. Terenske metode	10
3.2. Laboratorijske metode	11
3.2.1. Granulometrija	11
3.2.2. Modalni sastav	12
3.2.3. Rendgenska difrakcijska analiza (XRD)	12
3.2.4. Kemijske analize	13
3.2.4.1. Kalcimetrija	13
3.2.4.2. Cijelostijenske kemijske analize	13
3.2.5. Paleontološke metode	14
3.2.5.1. SEM	15
4. REZULTATI	16
4.1. Rezultati granulometrijske analize	16
4.2. Rezultati modalne analize	18
4.3. Rezultati rendgenske difrakcijske analize	23
4.4. Geokemijski rezultati	28
4.4.1. Rezultati kalcimetrijske analize	28
4.4.2. Rezultati cijelostijenske kemijske analize	28
4.5. Paleontološki rezultati	30
5. RASPRAVA	39
5.1. Geokemijski sastav i porijeklo piroklastičnog materijala	39
5.2. Vremenski okvir i okoliš taloženja piroklastita	43
6. ZAKLJUČAK	45
7. SAŽETAK	46
8. SUMMARY	48
9. LITERATURA	50

1. UVOD

Početkom miocena, kao rezultat tektonskih pokreta započetih još u mezozoiku, formiran je Panonski bazen (PB), zalučni ekstenzijski bazen smješten između planinskih lanaca Alpa, Karpata i Dinarida. Razvoj bazena odvijao se u dvije faze. U prvoj ili sin-riftnoj fazi izražena je vulkanska aktivnost uz stanjivanje kore, dok u drugoj ili post-riftnoj fazi vulkanska aktivnost naglo slabi uz prestanak riftovanja i uz tonjenje kore uslijed hlađenja litosfere (Royden 1988, Pavelić, 2001). Za bazen se vrlo često koristi i naziv Panonski bazenski sustav jer se prostor između spomenutih planinskih lanaca sastoji od desetak dubokih depresija međusobno odvojenih plitko položenim ili na površini izloženim stijenama podloge (Royden, 1988). Tako su u jugozapadnom dijelu bazena smještene Dravska i Savska depresija, koje zajedno s prostorom između njih te južnim dijelom Hrvatskog zagorja čine Sjevernohrvatski bazen (SHB) (Pavelić, 2001).

Na području Sjevernohrvatskog bazena sin-riftna i post-riftna faza ostavile su tragove u obliku piroklastičnih stijena. Piroklastiti nastaju prilikom eksplozivne erupcije vulkana pri čemu se u zrak izbacuju čestice brzo ohlađene magme, fenokristali i oslobođeni plinovi. S obzirom na veličinu izbačenih čestica piroklastiti se dijele na bombe ili blokove (>64 mm), lapile (2–64 mm) i pepeo (<2 mm) koji čine stijene aglomerate ili vulkanske breče, lapilite i tufove. Najrasprostranjeniji tip piroklastične stijene je tuf, odnosno litificirani vulkanski pepeo sastavljen od vitroklasta (vulkansko staklo), kristaloklasta (fenokristali) i litoklasta (vulkanske stijene) (Fisher i Schmincke, 1984).

Tufovi na području SHB zanimljivi su geolozima još od početka prošlog stoljeća. Prvi ih opisuje Gorjanović-Kramberger (1908) na području Medvednice kao pršince i bijele pršinaste lapore u izmjeni s pješčenjacima, a zatim i Kochansky-Devidé (1944) kao pršince bogate tinjcima u izmjeni sa čistim laporima. U drugoj polovici 20. stoljeća tufovi se proučavaju i na drugim područjima kao što je Banovina (Mutić, 1979), a u sklopu izrade Osnovne geološke karte SFRJ, 1:100 000 zabilježene su i opisane pojave piroklastičnih stijena na gotovo svim Slavonskim planinama, odnosno na Papuku, Krndiji, Dilju i Požeškoj gori (Šparica i dr., 1980; Jamičić i dr., 1987; Šparica i dr., 1987; Jamičić i dr., 1989; Korolija i Jamičić, 1989).

Osim piroklastičnih stijena na području SHB pronalaze se i vulkanske stijene koje se pojavljuju samostalno u obliku vulkanskih tijela ili se proslojavaju s tufovima. Primjer su trahiandeziti na lokalitetu Lončarski vis na Krndiji (Jamičić i dr., 1987) i rioliti kod Matković

Male na Dilju (Šparica i dr., 1987). Detaljnu analizu i podjelu vulkanskih stijena napravio je Pamić (1997) nakon obrade uzoraka s izdanaka i iz dubokih bušotina s područja Savsko-dravskog međuriječja i Baranje. Na osnovu klasifikacije temeljene na udjelu glavnih elemenata, izdvojene su četiri grupe vulkanskih stijena tercijarne starosti: 1) egerskoegenburška dacitno-andezitna, 2) karpatska trahiandezitna, 3) badenska andezitno-bazaltna s podređenim dacitima i riolitima i 4) poslijebadenska bazaltno-alkalijsko bazaltna.

Tek su nedavno počela istraživanja tufova suvremenim metodama koje uključuju i radiometrijska datiranja. Tufove s područja Banovine i Kalnika datirao je Mandić sa suradnicima (2012) određivši starost tufova na Kalniku od ~18.1 milijuna godina (egenburg-otnang) i na području Banovine od ~16.0 milijuna godina (rani baden). Najnovija detaljna istraživanja tufova na području SHB napravio je Marković (2017) u sklopu doktorske disertacije. Predmet njegovog istraživanja bili su već poznati, ali i novootkriveni izdanci tufova na području Medvednice, Banovine i Korduna te Papuka, Krndije i Požeške gore. Uz apsolutnu starost pomoću $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ metode, odredio je okoliše taloženja, geotektonski smještaj te kemijsku klasifikaciju tufova. Prema kemizmu podijelio ih je na tufove neutralnog karaktera (trahiandeziti/andeziti) taložene na području Banovine, na tufove između neutralnog i kiselog karaktera (trahiti) na području Medvednice i na tufove kiselog karaktera (rioliti i daciti) na području Slavonije i Moslavine. Datiranjem su dobivene starosti koje uglavnom ukazuju na badensku starost. Izuzetak predstavlja tuf s područja lokaliteta Vranović s indiciranom starošću od ~12 milijuna godina, koji osim toga ima i bazičniji karakter u odnosu na druge tufove iz Slavonije. Lokalitet Vranović nalazi se na sjevernom obodu Krndije u sklopu „Našicecement d.o.o.“ kamenoloma obuhvaćajući sjeverni kop. Južni kop je lokalitet Bukova glava u kojem su pronađena prvo tri sloja tufa (Kovačić et al., 2015), a zatim još jedan, četvrti, sloj dvije godine kasnije.

U sklopu diplomskog rada uzorkovana su tri tufa s neposrednim podinama i krovinama iz slijeda naslaga lokaliteta Bukova glava srednjemiocenske starosti te silt kao pokrov slijeda. Cilj rada je utvrditi mineralni i geokemijski sastav uzorkovanih tufova i korelirati ih s već poznatim naslagama tufova iz Sjevernohrvatskog bazena te uz pomoć paleontološke odredbe odrediti uvjete i okoliš taloženja novootkrivenog četvrtog tufa kao i njegovu starost. Korištene metode obuhvaćale su odredbu granulometrijskog sastava tufova i silta te odredbu minerala teške i lake frakcije pomoću optičkog mikroskopa. Uz to je određen udio karbonata u podinskim i krovinskim naslagama te u tufovima i siltu. Zatim je za geokemijske potrebe napravljena cijelostijenska kemijska analiza tufova pomoću metoda

induktivno spregnute plazme s masenom spektroskopijom (ICP-MS) i s emisijskom spektroskopijom (ICP-ES). Pomoću rendgenske difrakcijske analize (XRD) određeni su produkti alteracije tufova te su određene pojedine mineralne vrste u teškoj i lakoj mineralnoj frakciji. Budući da su uvjeti taloženja i starost prva tri tufa iz slijeda naslaga već određeni (Kovačić et al., 2015), napravljena je mikropaleontološka analiza podinskih i krovinskih naslaga četvrtog tufa te je napravljena analiza pomoću pretražujućeg elektronskog mikroskopa (SEM). Također, napravljena je odredba nanofosilnog sadržaja u pojedinim uzorcima.

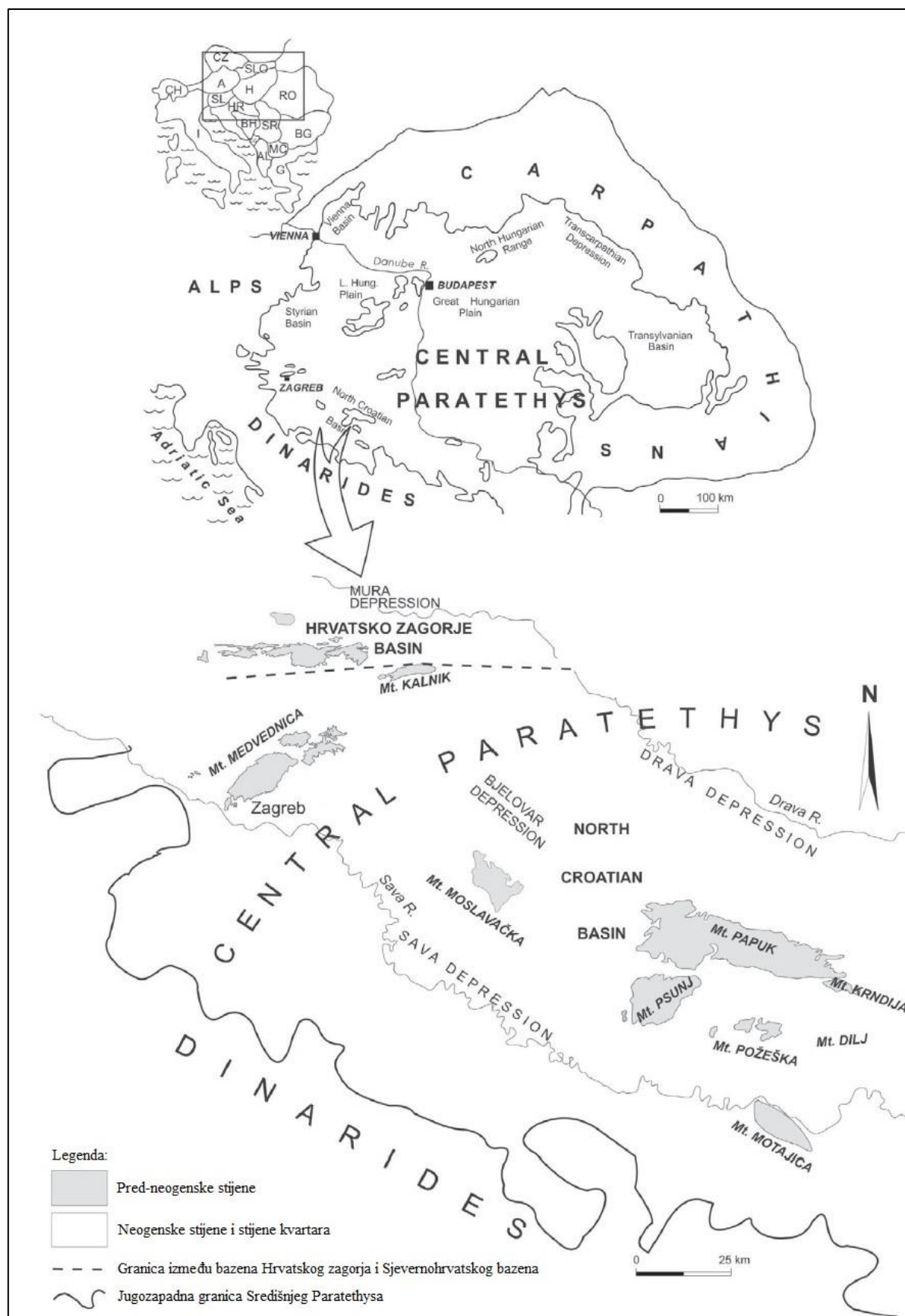
2. GEOLOŠKI SMJEŠTAJ ISTRAŽIVANOG PODRUČJA

U poglavlju Geološki smještaj istraživnog područja dan je kratak pregled razvoja Panonskog bazena odnosno Sjevernohrvatskog bazena. Uz to, prikazan je geografski smještaj istraživnog lokaliteta Bukova glava te je dan geološki pregled proučavanog slijeda naslaga.

2.1. Razvoj Panonskog bazena

Panonski bazen predstavlja ekstenzijsku strukturu nastalu na početku miocena uslijed kontinentalne kolizije i subdukcije Europske ploče pod Jadransku mikroploču. Kao posljedica subdukcije dolazi do perturbacije gornjeg plašta, stanjivanja i ekstenzije kontinentalne kore te formiranja zalučnog bazena (Royden, 1988; Horváth, 1995; Pavelić, 2001; Ustaszewski i dr., 2014). Proces formiranja PB na području Hrvatske obuhvaća dva evolucijski različita bazena, odnosno bazen Hrvatskog Zagorja i Sjevernohrvatski bazen (Slika 1). Bazen Hrvatskog Zagorja je manji bazen u kojem je sedimentacija započela u egeru, za razliku od SHB koji obuhvaća puno veće područje od oko 32 000 km² i u kojem je sedimentacija započela u otnangu. Ekstenzijska tektonika unutar SHB uzrokovala je nastanak polugrabenskih struktura koje su dovele do formiranja depresija s debelim paketima naslaga. Tako su formirane Dravska depresija s debljinom naslaga od oko 7000 m, Bjelovarska depresija koja se pruža u Požešku depresiju s debljinom naslaga od oko 2700 m do 3000 m, Savska depresija s debljinom naslaga od oko 5500 m i Karlovačka depresija s debljinom naslaga od oko 3000 m. Sve depresije karakterizira pružanje smjera sjeverozapad-jugoistok (Pavelić, 2001; Saftić i dr., 2003).

Razvoj PB može se pratiti kroz dvije faze: sin-riftnu i post-riftnu fazu. Sin-riftna faza obuhvaća vremenski raspon od otnanga do srednjeg miocena, a post-riftna od kasnog badena do kvartara. Sin-riftnu fazu karakterizira transgresivno-regresivan slijed naslaga, odnosno prijelaz iz kontinentalnih u marinske uvjete taloženja. Uvjeti taloženja ovisili su o ekstenzijskoj tektonici, promjeni klime iz aridne u humidnu, povećanju vulkanske aktivnosti i eustatskim promjenama morske razine. Post-riftnu fazu isto tako karakterizira transgresivno-regresivan slijed naslaga, ali uz prijelaz iz marinskih u kontinentalne uvjete taloženja. Uvjeti taloženja ovisili su o intenzivnom i brzom smanjenju vulkanske aktivnosti te o dvjema kompresijskim fazama (Jamičić, 1995; Horváth, 1995; Pavelić, 2001; Ustaszewski i dr., 2014; Pavelić i Kovačić, 2018).



Slika 1. Položaj Sjevernohrvatskog bazena unutar Panonskog bazena i Središnjeg Paratethysa (preuzeto i modificirano iz Ćorić i dr., 2009)

Rani otnang i početak sin-riftno faze obilježilo je normalno rasjedanje i formiranje polugrabenskih struktura. Sedimentacija se odvijala u kontinentalnim uvjetima u obliku aluvijalnih naslaga, a u kasnom otnangu u jezerskom okolišu prilikom otvaranja akomodacijskog prostora uslijed pojačane ekstenzije (Pavelić, 2001; Pavelić i dr., 2003). Ekstenzija u početnoj fazi rezultirala je slabijim kiselim vulkanizmom što je vidljivo iz prisutnosti piroklastičnih stijena i odsustva efuzivnih vulkanskih stijena (Horváth, 1995). Datiranjem piroklastičnih stijena na Kalniku metodom $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$, potvrđena je otnangška starost (~18 milijuna godina) i definiran početak sin-riftno faze (Mandić i dr., 2012). U karpatu se nastavlja sedimentacija u kontinentalnim uvjetima (Marković, 2017; Pavelić i Kovačić, 2018), a postupno jačanje ekstenzije dovodi do intenzivnijeg vulkanizma te do prisutnosti trahandezita koji su radiometrijskim datiranjem potvrdili karpatsku starost (Pamić i dr., 1992/1993). Nastavak kontinentalnog taloženja karakterizira donji dio badena (Pavelić i Kovačić, 2018). Također, sedimentacija je praćena jačanjem eksplozivnog vulkanizma te taloženjem tufova i tufita uz promjenu klime iz suhe u vlažnu (Jamičić i dr., 1987; Pavelić, 2001). Tijekom srednjeg badena dolazi do uspostave marinskih uvjeta (Pavelić i Kovačić, 2018) te do vrhunca vulkanske aktivnosti i pojave, ne samo piroklastita, nego i vulkanskih stijena različitog udjela SiO_2 (bazalti, andeziti i rioliti) (Jamičić i dr., 1987; Šparica i dr., 1987; Pamić i dr., 1995; Pamić, 1997).

Krajem srednjeg badena dolazi do intenzivne erozije sin-riftnih naslaga te do izlaganja i erozije predmiocenskih stijena na površini što je rezultiralo drugačijim paleogeografskim uvjetima u badenu. Takva promjena uvjeta predstavlja prijelaz iz sin-riftno u post-riftnu fazu razvoja Panonskog bazena.

Razdoblje kasnog badena karakterizira eustatsko povišenje morske razine koje je uzrokovalo transgresiju na starije stijene. Većim dijelom kasnog badena dolazi do produbljavanja taložnog prostora, dok na prijelazu u sarmat dolazi do oplićavanja i erozije gornjobadenskih stijena te slabe vulkanske aktivnosti (Kovačić i dr., 2017; Pavelić i Kovačić, 2018). U sarmatu se uspostavljaju ponovni marinski uvjeti s reduciranim salinitetom uslijed slabljenja veze s otvorenim morem. Budući da u post-riftnoj fazi slabi vulkanska aktivnost, unutar sarmatskih naslaga pronalaze se proslojci bentonita kao alteracijskog produkta vulkanskog stakla (Kovačić i dr., 2015). Na kraju sarmata i na prijelazu u panon dolazi do konačne izolacije SHB i početka oslađivanja. Izoliranost bazena i sve veće oslađivanje doveli su do evolucije endemskih školjakaša u novonastalom tzv. Panonskom jezeru. Progradacijom riječnih delti bogatih sedimentom s Karpata i Alpa, dolazi do postupnog zapunjavanja

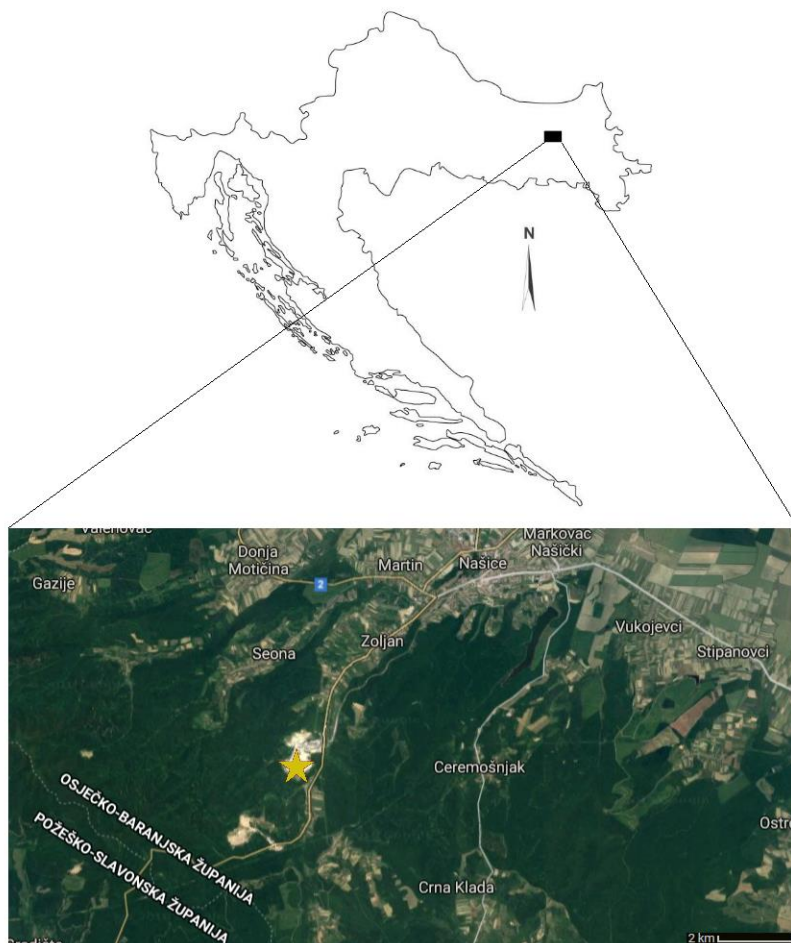
Panonskog jezera od sjeverozapada prema jugoistoku i do formiranja Slavonskog jezera u cerniku, novopredloženom katu koji stratigrafski otprilike odgovara pliocenu (Mandić i dr., 2015). Za cernik je karakteristična promjena izvora klastičnog materijala koji postaje lokalna te završno zapunjavanje Slavonskog jezera (Pavelić, 2001; Kovačić i Grizelj, 2006; Kovačić i dr., 2011; Mandić i dr., 2015). Na kraju panona, prije oko 5 milijuna godina, započinje kompresijska faza Sjevernohrvatskog bazena u kojoj se reaktiviraju već postojeći normalni rasjedi nastali u ranom i srednjem miocenu za vrijeme sin-riftne faze. Reaktiviranjem rasjeda i stvaranjem novih reversnih rasjeda, oblikovan je današnji izgled hrvatskog dijela Panonskog bazena (Pavelić, 2001; Ustaszewski i dr., 2014; Pavelić i Kovačić, 2018).

2.2. Geografski smještaj i geologija istraživanog područja

Krndija je gora u Slavoniji koja zajedno s Papukom, Psunjom, Požeškom gorom i Diljom čini skup takozvanih Slavonskih planina. Na sjevernoj padini Krndije, oko pet km jugozapadno od Našica, nalazi se aktivni kamenolom pod upravom tvornice „Našicecement d.o.o.“ (Slika 2). Kamenolom se sastoji od dva kopa: Bukova glava i Vranović. Bukova glava predstavlja južni kop u kojem se eksploatiraju fosiliferni karbonatni sedimenti srednjemiocenske starosti, a Vranović sjeverni kop u kojem se uglavnom eksploatiraju laporovito-vapnenački sedimenti i manjim dijelom pijesci dominantno kasnomiocenske starosti.

Na kopu Bukova glava otkriven je slijed naslaga debljine oko 100 m, a može se podijeliti na donji dio, odnosno na gornjobadensku „Zdenci formaciju“, i gornji dio, odnosno sarmatsku „Dolje formaciju“. Pavelić je sa suradnicima (2003) opisao stup i podijelio ga u tri litofacijesa: algalne vapnence, biokalkarenite i biokalkrudite te lapore, a Kovačić sa suradnicima (2015) dodaje još litofacijes piroklastita.

Litofacijes algalnih vapnenaca dominira u donjem dijelu slijeda naslaga zauzimajući debljinu od 18 m. Karakteriziraju ga horizontalno uslojeni vapnenci bogati cijelim ili fragmentiranim crvenim algama skupine Corallinaceae. Uz alge pronalaze se i fragmenti mahovnjaka, mekušaca i bentičkih foraminifera kao što su *Amphistegina mammilla*, *Lobatula lobatula*, *Elphidium crispum* i *Elphidium mecellum*. Takva fosilna zajednica, uz nedostatak terigenog donosa materijala, ukazuje na rast manjih grebena u plitkom marinskom okolišu nalik na manju karbonatnu platformu tipa obrubljenog šelfa.



Slika 2. Geografski položaj lokaliteta Bukova glava (žuta zvijezda) (izvor Google Maps).

Biokalkareniti i biokalkruditi pojavljuju se u središnjem i gornjem dijelu slijeda naslaga debljine 20 i 16 m te kao proslojci u laporima. Sastavljeni su od gusto pakiranih fragmenata crvenih algi, mahovnjaka i bentičkih foraminifera te rijetkih planktonskih foraminifera. Detritus je nastao erozijom algalnih grebena te prerađivanjem valovima i strujama i naposljetku taloženjem u plitkom marinskom okolišu. Slojevi biokalkarenita i biokalkrudita proslojeni s laporima najvjerojatnije su istaloženi turbiditnim strujama u dubljevodniji okoliš ispod granice olujnih valova. Donji paket naslaga pripada razdoblju kasnog badena, što je dokazano rijetkim planktonskim foraminiferama, dok gornji paket pripada razdoblju sarmata, što je dokazano pomoću podinskih i krovinskih naslaga lapora. Ovakav slijed naslaga ukazuje na smanjenje morske razine u kasnom badenu i eroziju plitkovodnih gornjobadenskih naslaga te resedimentaciju u ranom sarmatu.

Lapori se pojavljuju u centralnom i gornjem dijelu naslaga u obliku slojeva ili jedinica debljine od nekoliko centimetara do sedam metara. Pretežno su horizontalno laminirani, ali se

pojavljuju i masivni i bioturbirani lapori. Ponegdje se unutar žućkastih i smećkastih lapora pojavljuju proslojci tamnosivih silita te tanki crni slojevi izrazito bogati organskom materijom. Prema fosilnom sadržaju lapori se dijele u dvije skupine. Prvu skupinu čine lapori s badenskom marinskom faunom. Od makrofosila prisutni su školjkaši uključujući rodove *Lucinoma*, *Corbula*, *Macoma*, *Linga* i *Amusium* koji ukazuju na marinski okoliš. Zatim se u pojedinim slojevima i jedinicama pronalazi mikrofosilna zajednica s foraminiferama *Bolivina dilitata*, *Pappina neudorfensis*, *Bulimina elongata* i *Cassidulina carinata* te dinocistama *Polysphaeridium zoharyo*, ukazujući na više lagunarni taložni okoliš. Laminirani lapori proslojavaju se s bioturbiranim laporima i silitima s bogatom fosilnom zajednicom foraminifera *Hoeglundina elegans*, dinocista *Systematophora placantha* i *Spiniferites pseudofurcatus* te nanofosilima, kao što su *Calcidiscus leptoporus* i *Coccolithus miopelagicus*, koja ukazuje na taloženje u okolišu udaljenom od obale. Drugu skupinu čine lapori s fosilnom zajednicom karakterističnom za okoliš reduciranog morskog saliniteta. Od fosila dominira školjka *Ervillia* i bentičke foraminifere *Elphidium grilli*, *E. mirandum*, *Nonion ?bogdanowiczi*, *Bolivina sarmatica*, *Glabratella* sp., *Fisurina* cf. *mironovi* i *Anomalinoides* cf. *dividens* koji ukazuju na sarmatsku starost. Promjena iz morske faune iz kasnog badena u faunu reduciranog morskog saliniteta ukazuje na postupno smanjenje saliniteta u okolišu i izolaciju taložnog bazena.

Litofacijes piroklastita uočen je u obliku tri tanka sloja alteriranih tufova unutar lapora središnjeg dijela slijeda naslaga debljine od 2 do 10 cm. Preliminarni rezultati analiza tufova pokazali su kako je riječ o vulkanskom materijalu izmijenjenom u minerale glina, odnosno bentonit.

Slijed naslaga na istom kopu slično opisuje Zečević sa suradnicima (2010) uz drugačiji početak slijeda. Prema njima, najstariji otkriveni sedimenti su laminirani lapori koji se proslojavaju s tufitičnim laporima i pješčenjacima. Lapori sadrže fosilnu zajednicu školjaka *Macoma* i *Arca* i foraminifera roda *Elphidium* i *Cibicides* te polena konifera i dinocista *Systematophora placantha*, *Lingulodinium machaerophorum* i *Spiniferites ramosus*. Spomenuta fosilna zajednica nema provodnu važnost, ali je pretpostavljena donjobadenska starost zbog dokazane *Bulimina-Bolivina* zone u krovinskim naslagama.

3. METODE ISTRAŽIVANJA

U ovom poglavlju dan je pregled i kratak opis korištenih terenskih i laboratorijskih metoda istraživanja. Uz terenske metode iznesen je i opis korištenih materijala s detaljima uzorkovanja.

3.1. Terenske metode

Na lokalitetu Bukova glava, u ljeto 2017. godine, prof. dr. sc. Marijan Kovačić i dr. sc. Frane Marković uzorkovali su tufove te pripadajuće neposredne podine i krovine u slijedu naslaga srednjemiocenske starosti. U slijedu sedimenata opažena su četiri sloja tufa debljine nekoliko centimetara. Prvi tuf uzorkovan je pod oznakom BG-Tuf I s laporima iz podine (BG-Tuf I P) i krovine (BG-Tuf I K) (Slika 3). Oko pet metara iznad prvog sloja tufa uočen je proslojak drugog tufa koji, zbog nemogućnosti pristupa, nije uzorkovan. Zatim je oko metar iznad drugog sloja uzorkovan treći tuf u slijedu pod oznakom BG-Tuf III s pripadajućim laporima iz podine (BG-Tuf III P) i krovine (BG-Tuf III K) (Slika 4). Posljednji uzorak tufa u slijedu uzorkovan je pod oznakom BG-Tuf IV s laporima iz podine (BG-Tuf IV P) i krovine (BG-Tuf IV K). Također je uzorkovan silt na kopu Bukova glava kao pokrov slijeda naslaga srednjemiocenske starosti (BG-Silt).



Slika 3. Prvi sloj tufa (istaknut crvenim linijama) na kopu Bukova glava. Zelene točke označavaju mjesta uzorkovanja s pripadajućim oznakama uzoraka. Mjerilo – geološki čekić (25 cm) (foto Frane Marković).



Slika 4. Treći sloj tufa (istaknut crvenim linijama) na kopu Bukova glava. Zelene točke označavaju mjesta uzorkovanja s pripadajućim oznakama uzoraka. Mjerilo – geološki čekić (25 cm) (foto Frane Marković).

3.2. Laboratorijske metode

3.2.1. Granulometrija

Kako bi se odredio granulometrijski sastav tufova i silta, odvojeno je i usitnjeno oko pola kilograma uzoraka. Uzorci su zatim sušeni na 60°C, a onda uronjeni u destiliranu vodu kako bi se što učinkovitije dezintegrirali. Mokrim sijanjem sitima promjera 0.250 mm, 0.125 mm i 0.063 mm dobiven je grubi granulometrijski sastav tufova, a sijanjem sitima promjera 2 mm, 1 mm, 0.500 mm, 0.250 mm, 0.125 mm, 0.063 mm i 0.032 mm dobiven je detaljan granulometrijski sastav silta. Dobivene frakcije osušene su i izvagane pomoću tehničke vage, dok je frakcija manja od 0.032 mm silta analizirana pomoću sedigrafa.

Određivanje veličine čestica pomoću sedigrafa temelji se na sedimentaciji pod utjecajem gravitacije (Stokesov zakon) i na apsorpciji X-zraka. Uzorci su analizirani na SediGraphu 5100 (Micromeritics Instrument Corporation) uz pomoć računalnog programa SediGraphWin 5100. Dobivena frakcija manja od 0.032 mm dekantirana je kako bi se odstranio višak vode i postigla zahtijevana gustoća suspenzije za analizu na sedigrafu. Prije analize uzoraka na sedigrafu napravljena je slijepa proba, odnosno analizirana je čista sedimentacijska tekućina (destilirana voda s natrijevim heksametafosfatom). Zatim je u suspenziju svakog uzorka dodan natrijev heksametafosfat koncentracije 1g/l. Bitno je bilo razmutiti suspenziju pomoću ultrazvučne kade kako bi se spriječilo sljepljivanje čestica i

miješati suspenziju kako ne bi došlo do taloženja čestica uslijed gravitacije. Tako pripremljena suspenzija ulivena je u predviđenu posudu u sedigrafu i sustavom pumpi dovedena u ćeliju za analizu. Nakon obavljene analize, dobiveni su podaci o frakcijama manjim od 0.032 mm te su spojeni i usklađeni s podacima dobivenim sijanjem.

3.2.2. Modalni sastav

Za analizu modalnog sastava tufova i silta, korištena je dobivena frakcija između 0.063 mm i 0.125 mm koja je izvagana pomoću analitičke vage. Separacija frakcije na teške i lake minerale napravljena je pomoću teške tekućine (natrijevog polivolfamata) gustoće 2.89 g/cm³. Nakon centrifugiranja u trajanju od pet minuta pri 2500 okretaja u minuti, u teškoj tekućini došlo je do razdvajanja teške mineralne frakcije na dnu i lake mineralne frakcije na vrhu plastične kivete. Zatim su filtrirane pojedine frakcije pomoću filter papira retencije 12-15 µm i isprane destiliranom vodom kako ne bi zaostala sol natrijevog polivolfamata. Nakon toga, frakcije su osušene i ponovno izvagane kako bi se dobio točan postotak udjela pojedine frakcije u uzorku. Zatim su napravljeni mikroskopski preparati s teškom i lakom mineralnom frakcijom lijepljeni pomoću kanada balzama.

Dobiveni preparati analizirani su na petrografskom mikroskopu Zeiss AxioLab s korištenim rasponom povećanja od 25x do 200x. Tijekom mikroskopiranja provedeno je fotografiranje mineralnih zrna digitalnom refleksnom kamerom Canon EOS 500D uz korištenje programa kamere EOS Utility kojim je omogućeno kontroliranje postavki kamere i izravno snimanje putem računala. Kalibracija kamere napravljena je pomoću Carl Zeiss mikrometra u programu Zeiss AxioVision Rel. 4.8.

3.2.3. Rendgenska difrakcijska analiza (XRD)

Za određivanje minerala glina u tufovima provedena je rendgenska difrakcijska analiza na Mineraloško-petrografskom zavodu. Korišten je rendgenski difraktometar Philips X'pert uz sljedeće uvjete snimanja: karakteristično bakreno (Cu) zračenje, kontinuirano snimanje brzinom od 0.02° 2θ/s, napon od 40 kV i jakost struje od 40 mA. Dobiveni rendgenogrami analizirani su pomoću X'pert Highscore Plus programa.

Kako bi se dobila glinovita frakcija, uzorci tufova su usitnjeni čekićem i uronjeni u destiliranu vodu. Zatim su centrifugirani 2 minute i 43 sekunde pri 1000 okretaja u minuti. Prilikom centrifugiranja, čestice manje od 2 µm zaostale su u suspenziji koja se zatim izdvojila u posebnu čašu. Izdvojena suspenzija je nakapavana na predmetno stakalce i sušena na sobnoj temperaturi kako bi se minerali glina orijentirali po plohi baznog pinakoida.

Provedena su četiri snimanja orijentiranih preparata tufa pri različitim uvjetima kako bi se pratio pomak difrakcijskog maksimuma. Prvo snimanje napravljeno je na orijentiranim preparatima sušenim na zraku s kutom snimanja 2Θ od 4° do 60° . Zatim su uzorci bubreni pomoću etilen glikola i snimani duž istog raspona kuta snimanja. Treće i četvrto snimanje napravljeno je na uzorcima žarenim na 400°C i na 550°C u trajanju od 1 sat s kutom snimanja 2Θ od 4° do 20° .

Zbog točnije odredbe mineraloškog sastava teške i lake mineralne frakcije uzorka BG-Tuf III, napravljene su i dodatne analize rendgenske difrakcije pod već navedenim uvjetima snimanja. Najprije je napravljena analiza lake mineralne frakcije, zatim je uzorak otopljen u 0.2 M otopini EDTA (etilendiamintetraoctenoj kiselini) kako bi se odstranila dominantna mineralna vrsta, odnosno gips. Otopina EDTA pripremljena je standardnom procedurom prema Bodine i Fernald (1973) na način da je 22.34 g EDTA otopljeno u 255 ml vode, a za dobivanje pH vrijednosti 11 dodani su peleti natrijevog hidroksida (NaOH).

3.2.4. Kemijske analize

3.2.4.1. Kalcimetrija

Kako bi se odredio udio karbonata u laporima, korištena je metoda kalcimetrije. Također je određen udio karbonata i u tufovima zbog mogućeg utjecaja na rezultate cijelostijenske kemijske analize. Metoda se zasniva na volumetriji plina, odnosno reakciji karbonata s klorovodičnom kiselinom pri čemu nastaje ugljični dioksid (CO_2). Svaki uzorak lapora i tufa je usitnjen nakon čega su napravljene odvage od 0.3 g za lapore i 1 g za tufove. Prije analize uzoraka, napravljena je provjera metode korištenjem standarda, tj. čistog kalcijevog karbonata. Tijekom provođenja svake zasebne analize očitavani su tlak i temperatura, za odredbu faktora f , te volumni udio oslobođenog CO_2 . Udio karbonata u svakom zasebnom uzorku izračunat je prema formuli:

$$\%\text{CaCO}_3 = \frac{V(\text{CO}_2) * f * 2.274 * 100}{m_{\text{uzorka}}}$$

Budući da su se zbog preciznosti za svaki uzorak provodile po dvije analize, udio karbonata u uzorku izračunat je pomoću aritmetičke sredine dobivenih vrijednosti.

3.2.4.2. Cijelostijenske kemijske analize

Prilikom pripreme uzoraka tufova za cijelostijensku kemijsku analizu određena količina tufa (oko 100 g) prvo je ručno usitnjena u manje fragmente. Zatim su uzorci usitnjavani ručno u ahatnom tarioniku i u automatiziranom ahatnom mlinu kako bi se dobila

veličina čestica manja od 0.125 mm, odnosno kako bi sva količina materijala prošla kroz sito promjera 0.125 mm. Zatim je za potrebe dobivanja statistički reprezentativnog uzorka provedena metoda četvrtanja pri čemu je izdvojeno oko 12 grama uzorka za kemijsku analizu.

Cijelostijenske kemijske analize tufova provedene su u ACME Analytical Laboratories Ltd., Vancouver, Kanada. Analize su obuhvaćale odredbu glavnih elemenata i elemenata u tragovima pri čemu su analizirani navedeni elementi: Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, P, Cr, Ba, Be, Co, Cs, Ga, Hf, Nb, Ni, Rb, Sc, Sn, Sr, Ta, Th, U, V, W, Y, Zr, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb i Lu.

Ukupne količine oksida glavnih elemenata i nekolicine elemenata u tragovima dobivene su metodom induktivno spregnute plazme s emisijskom spektroskopijom (ICP-ES), dok je udio preostalih elemenata u tragovima, uključujući i elemente rijetkih zemalja, utvrđen metodom induktivno spregnute plazme s masenom spektroskopijom (ICP-MS). Neposredna priprema uzoraka za obje metode obuhvaćala je taljenje 0.2 g uzorka s litijevim metaboratom (LiBO_2)/tetraboratom ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) i otapanje u razrijeđenoj dušičnoj kiselini (HNO_3) nakon čega je uslijedila analiza. Također je određen i gubitak žarenjem (*loss on ignition*, LOI) na svim uzorcima razlikom masa nakon žarenja na 100°C u trajanju od 4 sata.

Dobiveni podaci cijelostijenske kemijske analize obrađeni su u računalnom programskom paketu GeoChemical Data Toolkit (GCDkit), verzija 4.1 (Janoušek i dr., 2006).

3.2.5. Paleontološke metode

Za mikropaleontološku odredbu korišteni su lapori, odnosno podine i krovine tufa pod oznakom BG-Tuf IV. Lapori su grubo ručno usitnjeni pa dezintegrirani potapanjem u 15% otopinu vodikovog peroksida (H_2O_2). Zatim su mokrim sijanjem prosijani kroz sita promjera pora 0.250 mm, 0.125 mm i 0.063 mm te osušeni.

Preliminarna odredba mikrofosilnog sadržaja napravljena je na Geološko-paleontološkom zavodu. Dvije frakcije, krupnija (125–250 μm) i sitnija (63–125 μm), analizirane su koristeći stereoskopsku lupu Nikon. Pri tome je izdvojeno oko 300 mikrofosilnih jedinki u zasebne ćelije („Frankove ćelije“). Dodatna mikropaleontološka odredba napravljena je u INA-i uz korištenje paleontološkog atlasa foraminifera Centralnog Paratethysa (Cicha i dr., 1998).

Odredbu vapnenačkog nanoplanktona napravio je dr. sc. Stjepan Ćorić na Geološkom institutu u Beču. Priprema uzoraka napravljena je standardnom procedurom prema Perch-Nielsen (1985) obuhvaćajući nanošenje male količine uzorka na pokrovno stakalce i pričvršćivanje pokrovnog stakalca na nosač preparata. Uzorci su analizirani mikroskopom LEICA DMLP pri povećanju od 1000 puta uz korištenje standardne zonacije prema Martini (1971) i Hohenegger i dr. (2014) za biostratigrafsko definiranje.

3.2.5.1. SEM

Analiza mikrofosilnog sadržaja napravljena je pomoću pretražujućeg elektronskog mikroskopa (*Scanning Electrone Microscope*, SEM) JEOL JSM-6510 LV u INA-i. Za potrebu analize izdvojene su očuvane mikrofosilne jedinice određenih rodova i zalijepljene na postolje prilagođeno za elektronski mikroskop. Postolje s fosilima je zatim napareno slojem zlata debljine 25 nm kako bi se dobila bolja provodljivost elektrona, odnosno kvalitetnija slika. Također je pomoću EDS (*Energy-Dispersive X-ray Spectrometry*) detektora napravljena kemijska analiza pojedinih mikrofosila.

4. REZULTATI

Ovo poglavlje donosi pregled dobivenih rezultata provedenih analiza na tufovima, njihovim neposrednim krovinama i podinama te siltu s vrha stupa. Rezultati su prikazani pomoću tablica, difraktograma i paleontoloških tabli, a grupirani su prema korištenim metodama.

4.1. Rezultati granulometrijske analize

Analize granulometrijskog sastava provedene su na uzorcima tufova i na uzorku silta. Na uzorcima tufova određen je grubi granulometrijski sastav prilikom izdvajanja frakcije 0.063–0.125 mm. Tablica 1 prikazuje udjele pojedinih frakcija u svakom uzorku tufa. Iz tablice je vidljivo kako u uzorcima tufova dominiraju čestice manje od 0.063 mm.

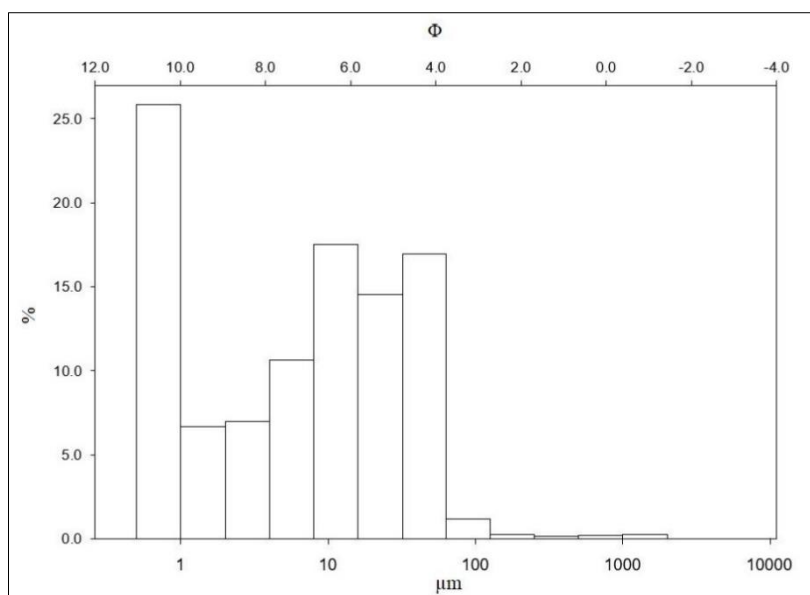
Tablica 1. Rezultati granulometrijskih analiza tufova BG-Tuf I, BG-Tuf III i BG-Tuf IV.

BG-Tuf I	udio %	BG-Tuf III	udio %	BG-Tuf IV	udio %
>0.250 mm	0.01	>0.250 mm	0.03	>0.250 mm	0.24
0.125-0.250 mm	1.55	0.125-0.250 mm	0.61	0.125-0.250 mm	0.88
0.063-0.125 mm	0.38	0.063-0.125 mm	0.78	0.063-0.125 mm	0.19
<0.063 mm	98.06	<0.063 mm	98.59	<0.063 mm	98.70

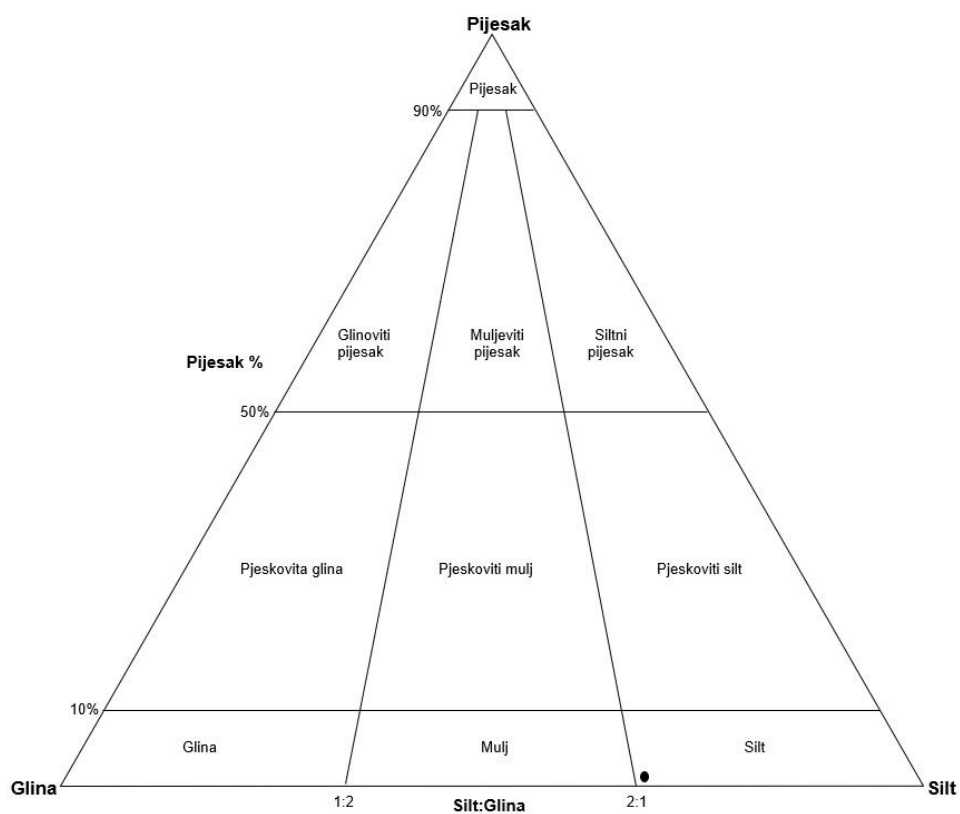
Na uzorku silta određen je detaljan granulometrijski sastav. Dobiveni rezultati prikazani su u Tablici 2 i histogramom (Slika 5). Iz tablice je vidljivo kako u uzorku silta dominiraju čestice manje od 0.032 mm (81.73%). Sortiranost silta je vrlo loša što je vidljivo iz histograma (Slika 5) dobivenog pomoću računalnog programa Gradistat 6.0. Prema Folk i Ward (1957) uzorak silta određen je kao sitnozrnati silt (Slika 6).

Tablica 2. Rezultati granulometrijske analize uzorka silta (BG-Silt).

BG-Silt	udio %
1-2 mm	0.20
0.500-1 mm	0.13
0.250-0.500 mm	0.11
0.125-0.250 mm	0.20
0.063-0.125 mm	1.15
0.032-0.063 mm	16.48
0.016-0.032 mm	14.47
0.008-0.016 mm	17.43
0.004-0.008 mm	10.58
0.002-0.004 mm	6.94
0.001-0.002 mm	6.60
<0.001 mm	25.71



Slika 5. Histogram granulometrijskog sastava za uzorak BG-Silt



Slika 6. Trokomponentni klasifikacijski dijagram uzorka BG-Silt (prema Folk i Ward (1957))

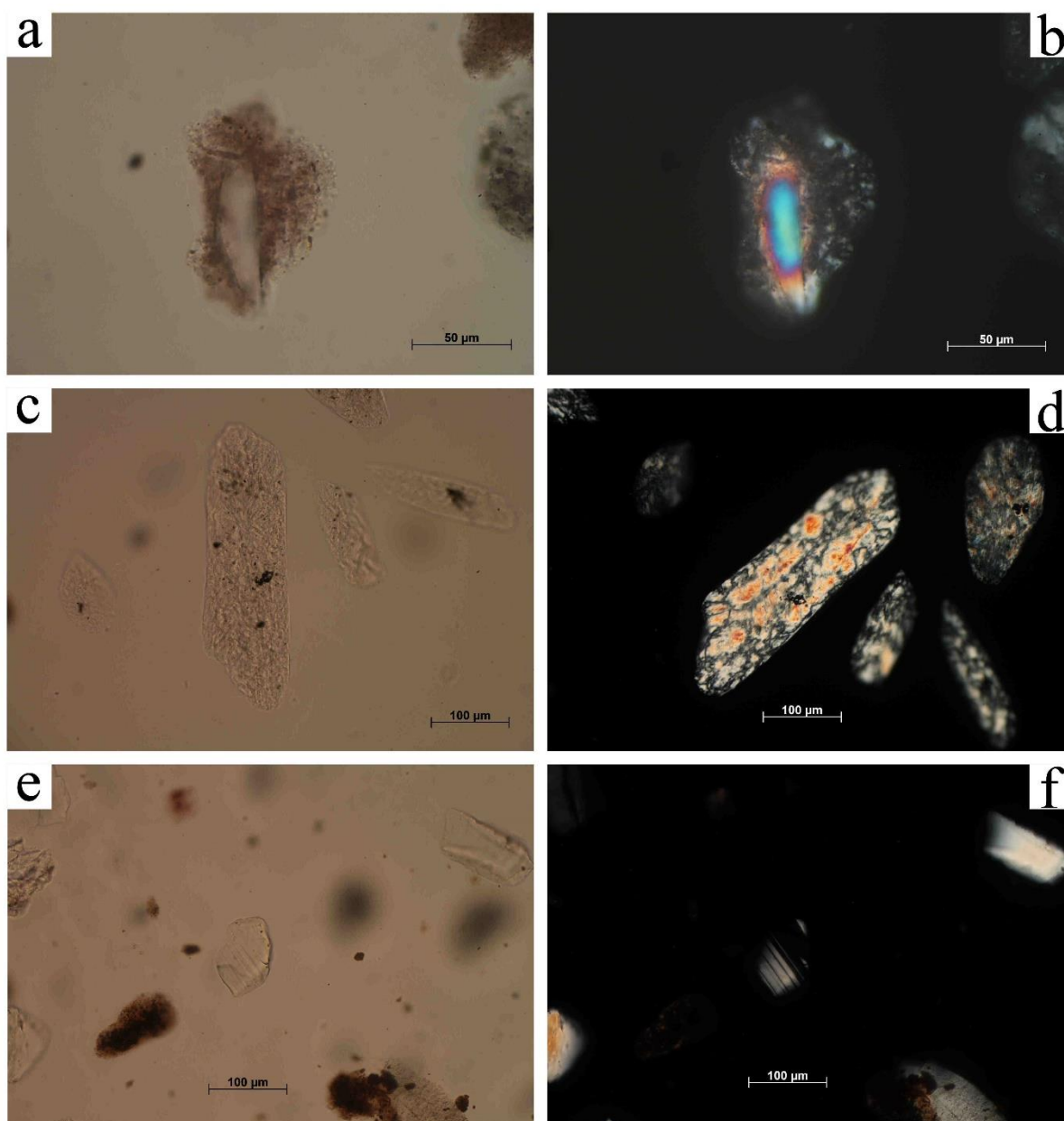
4.2. Rezultati modalne analize

Rezultati analize teške i lake mineralne frakcije uzoraka tufova prikazani su u Tablici 3 i na Slikama 7-10.

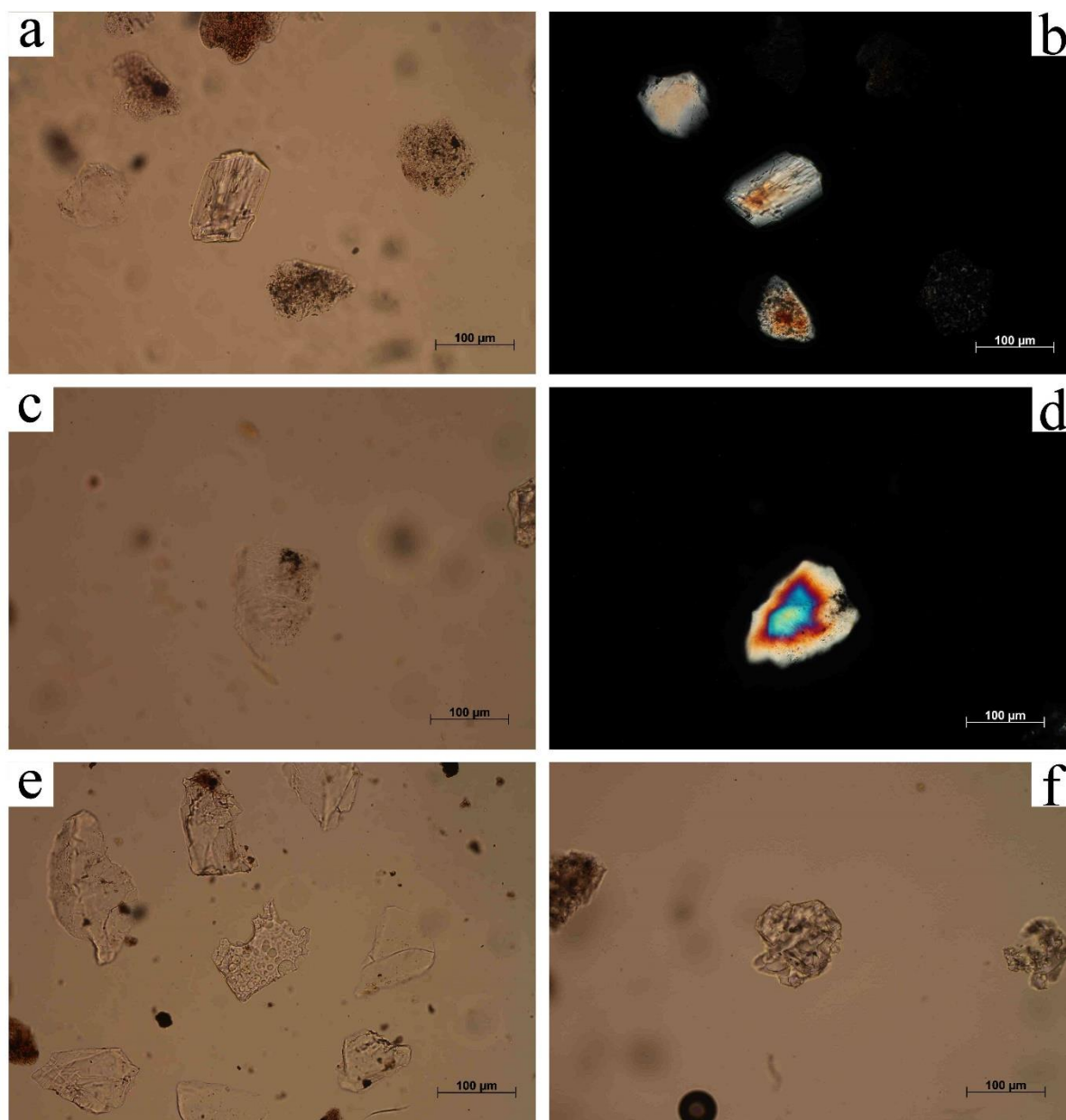
Tablica 3. Određeni minerali teške i lake mineralne frakcije uzoraka tufova. Oznake: Opq - opáki minerali; Bt - biotit, Grt - granat; Zrn - cirkon; Tur - turmalin, Ap - apatit, Chl - klorit; Czo - klinozoisit; Jrs - jarosit; Brt - barit; Gl - vulkansko staklo; Dgl - devitrificirano vulkansko staklo; Qtz - kvarc; Msk - muskovit; Pl - plagioklas; San - sanidin; Trd - tridimit; Krs - kristobalit; Gp - gips; ++ - dominantna mineralna vrsta.

Uzorak	Teška mineralna frakcija									
	Opq	Bt	Grt	Zrn	Tur	Ap	Chl	Czo	Jrs	Brt
BG-Tuf I	++	+	+	+		+	+			
BG-Tuf III	++	+	+	+	+	+	+	+	++	+
BG-Tuf IV		++	+	+		+				

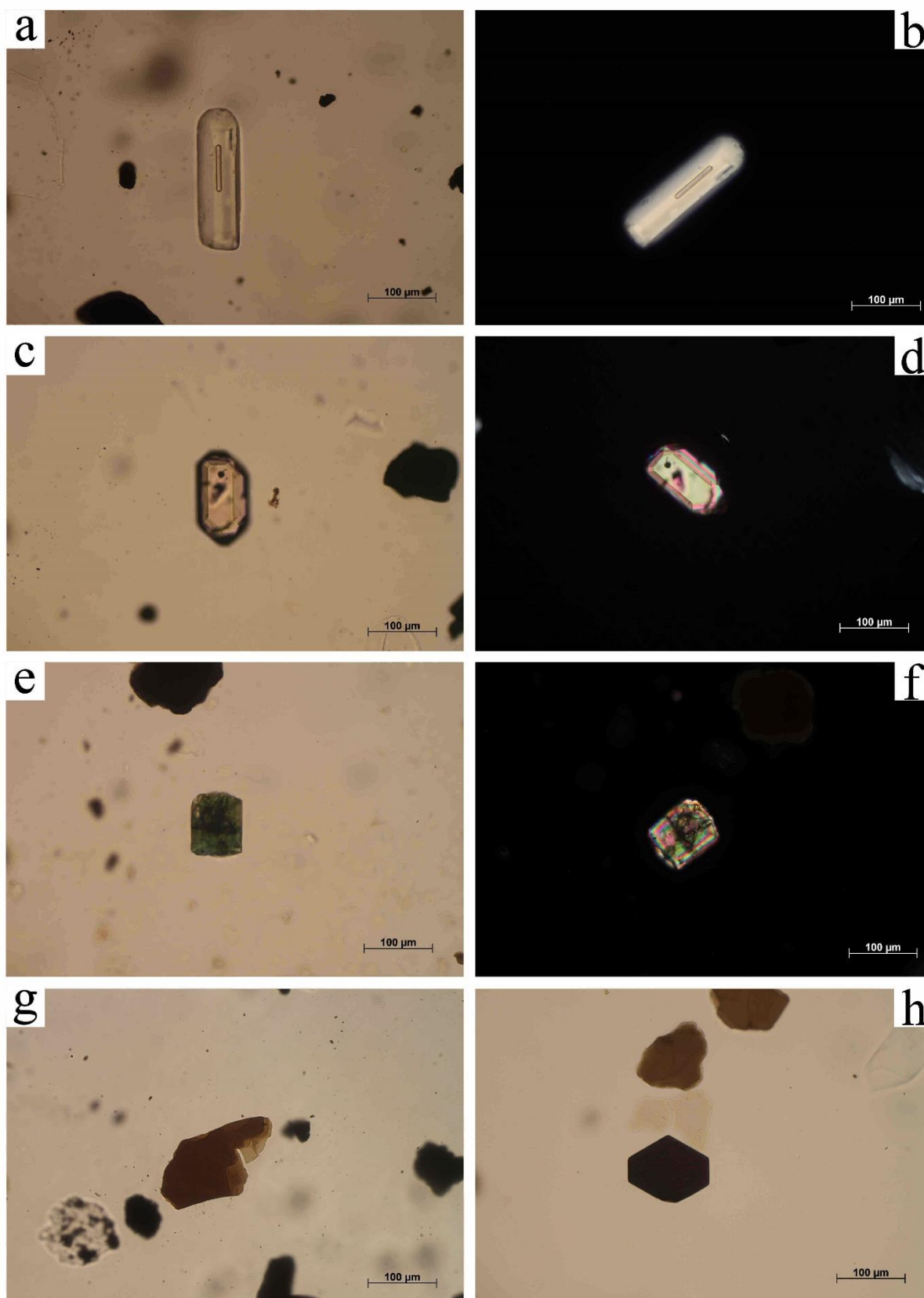
Uzorak	Laka mineralna frakcija							
	Gl	Dgl	Qtz	Msk	Pl	San	Trd/Krs	Gp
BG-Tuf I		++	+	+	+	+	+	
BG-Tuf III			+	+			+	++
BG-Tuf IV	+		++	+	++		+	



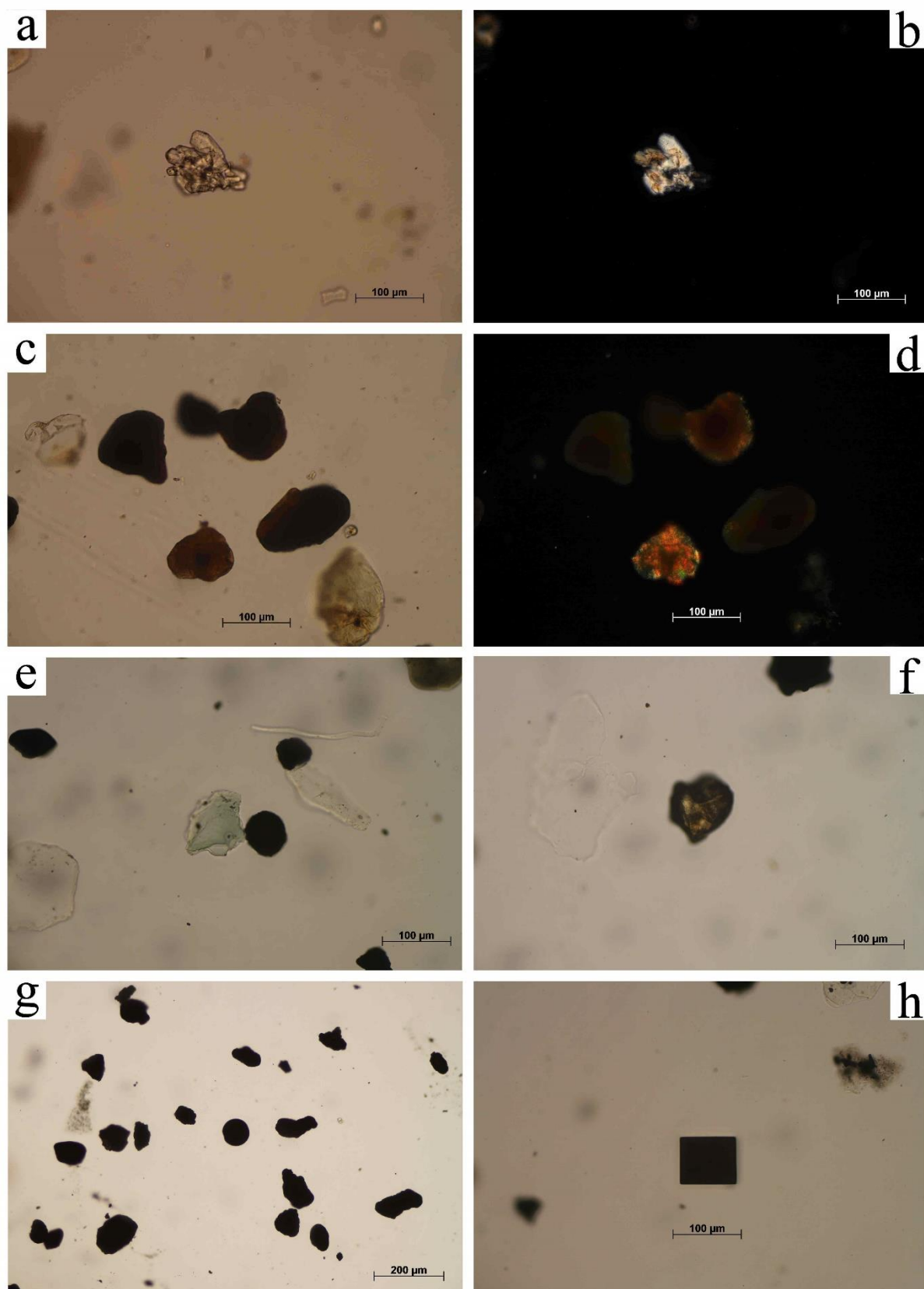
Slika 7. Fotografije mineralnih zrna iz uzoraka tufova: a, b - devitrificirano staklo s kvarcom u središtu (BG-Tuf I); c, d - gips (BG-Tuf III); e, f - plagioklas (BG-Tuf IV).



Slika 8. Fotografije mineralnih zrna iz uzoraka tufova: a, b - sanidin (BG-Tuf I); c, d - kvarc (BG-Tuf III); e - vulkansko staklo (BG-Tuf IV); f - tridimit (BG-Tuf III).



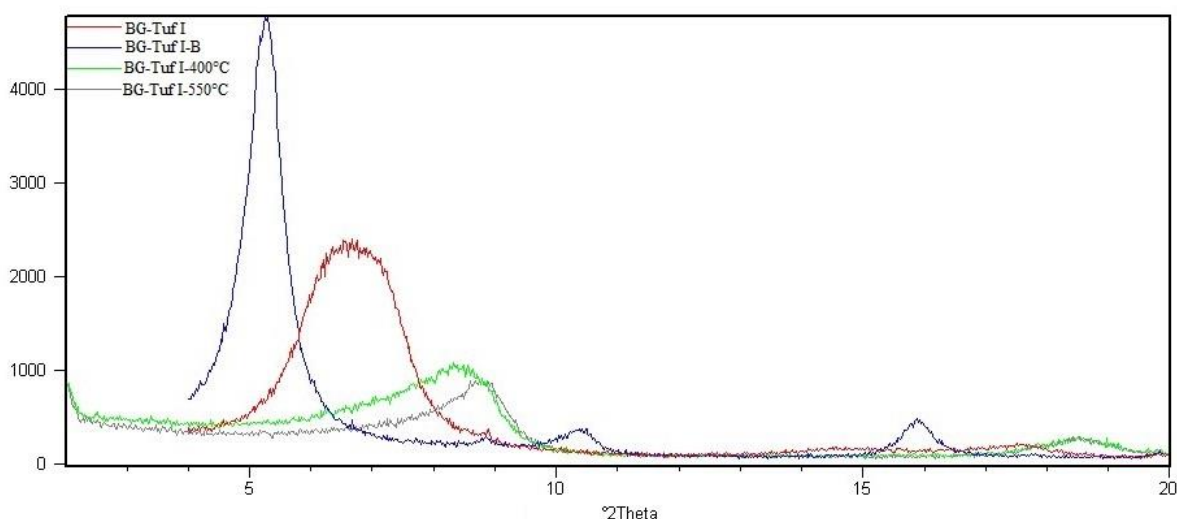
Slika 9. Fotografije mineralnih zrna iz uzoraka tufova: a, b - apatit (BG-Tuf I); c, d - cirkon (BG-Tuf I); e, f - turmalin (BG-Tuf III); g - biotit (BG-Tuf I); h - pseudoheksagonski presjek biotita (BG-Tuf IV).



Slika 10. Fotografije mineralnih zrna iz uzoraka tufova: a, b - barit (BG-Tuf III); c, d - jarosit (BG-Tuf III); e - klorit (BG-Tuf I); f - granat (BG-Tuf I); g - zajednica opákih minerala (BG-Tuf I); h - kvadratni oblik opákog minerala (BG-Tuf I).

4.3. Rezultati rendgenske difrakcijske analize

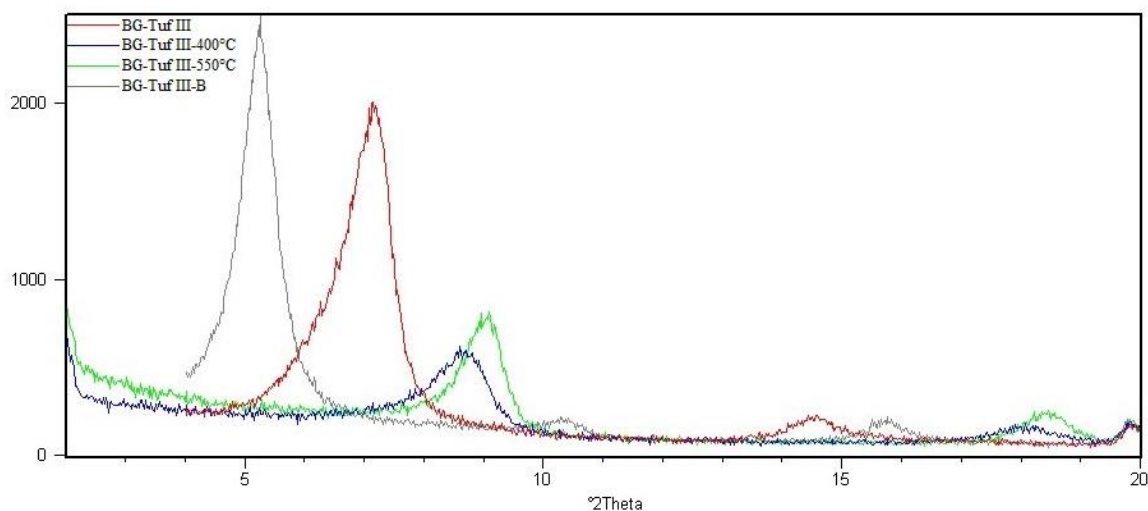
Rezultati rendgenske difrakcijske analize uzoraka tufova prikazani su pomoću difraktograma u rasponu kuteva 2θ od 0° do 20° (Slike 11-13). Snimanja su napravljena na orijentiranim netretiranim preparatima sušenim na zraku, tretiranim etilen glikolom (bubrenje) te žarenim na 400°C i 550°C . Za identifikaciju minerala glina korišten je dijagram za odredbu minerala glina (*Clay Mineral Identification Flow Diagram*, Poppe i dr. 2001). Prilikom analize difraktograma promatran je pomak karakterističnog difrakcijskog maksimuma nakon bubrenja i žarenja preparata. Sva tri uzorka tufa nakon prvog snimanja netretiranih preparata dala su difrakcijski maksimum između $>10 \text{ \AA}$ i 14 \AA . Nakon tretiranja etilen glikolom promatran je pomak prema većem međumrežnom razmaku ($\sim 16.8 \text{ \AA}$), a nakon žarenja i kolaps na $\sim 10 \text{ \AA}$. Takav tijek pomaka difrakcijskog maksimuma karakterističan je za smektite uz tinjce ili smektite uz ilit. Pomak difrakcijskog maksimuma za svaki uzorak tufa prikazan je u Tablici 4.



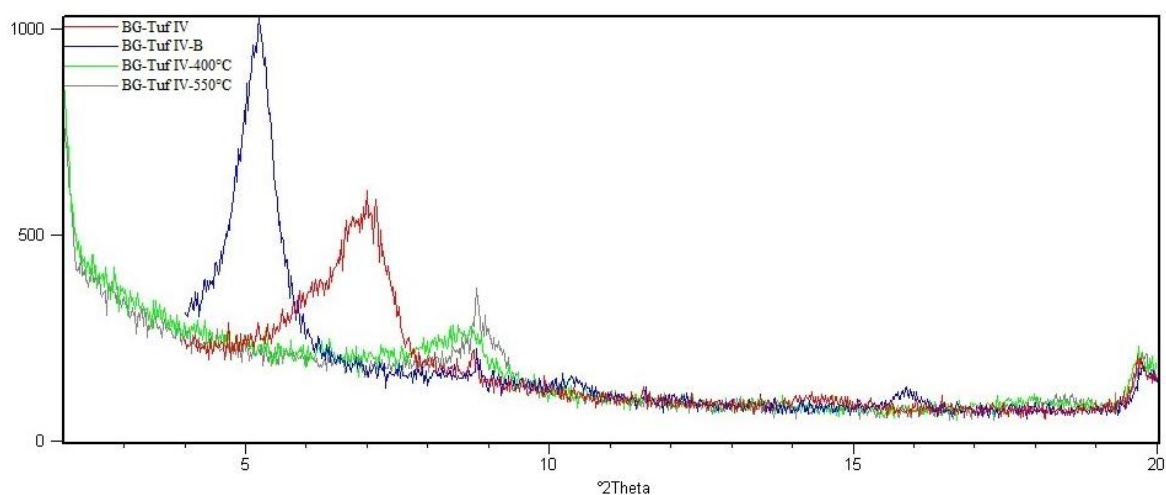
Slika 11. Difraktogram uzorka BG-Tuf I. Oznake: BG-Tuf I - netretirani preparat; BG-Tuf I-B - preparat tretiran etilen glikolom; BG-Tuf I- 400°C - preparat žaren na 400°C i BG-Tuf I- 550°C - preparat žaren na 550°C .

Tablica 4. Prikaz promjene međumrežnog razmaka minerala glina na netretiranim i tretiranim preparatima uzoraka tufova BG-Tuf I, BG-Tuf III i BG-Tuf IV.

Uzorak	netretirani	tretirani etilen glikolom	žareni na 400°C	žareni na 550°C
	d [\AA]			
BG-Tuf I	13.2	16.9	10.5	10
BG-Tuf III	12.4	16.8	10.2	9.8
BG-Tuf IV	12.6	16.8	10.2	10



Slika 12. Difraktogram uzorka BG-Tuf III. Oznake: BG-Tuf III - netretirani preparat; BG-Tuf III-400°C - preparat žaren na 400°C; BG-Tuf III-550°C - preparat žaren na 550°C i BG-Tuf III-B - preparat tretiran etilen glikolom.

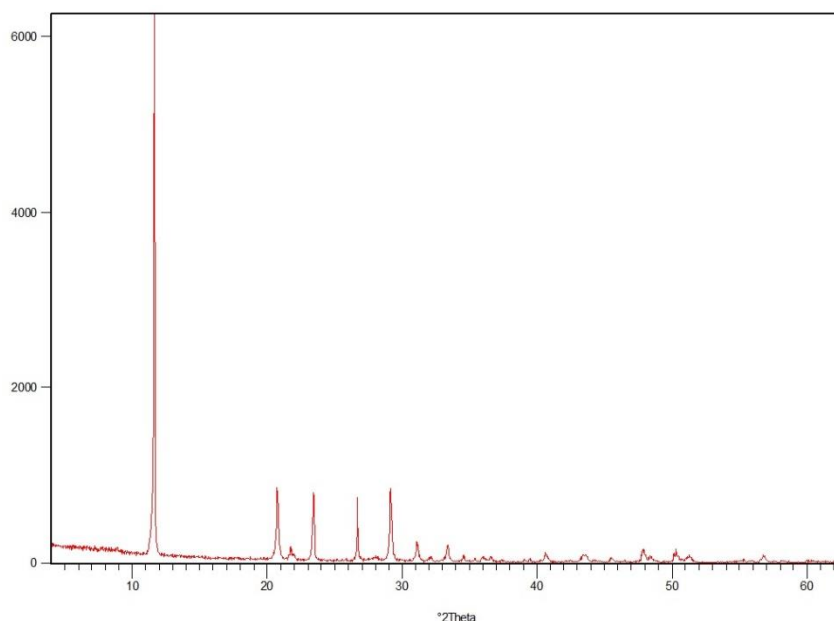


Slika 13. Difraktogram uzorka BG-Tuf IV. Oznake: BG-Tuf IV - netretirani preparat; BG-Tuf IV-B - preparat tretiran etilen glikolom; BG-Tuf IV-400°C - preparat žaren na 400°C i BG-Tuf IV-550°C - preparat žaren na 550°C.

Rezultati rendgenske difrakcijske analize teške i lake mineralne frakcije uzorka BG-Tuf III prikazani su pomoću difraktograma u rasponu kuteva 2θ od 0° do 65° . Analiza ukupne lake mineralne frakcije pokazala je prisutnost gipsa, kvarca i tridimita (Tablica 5), a dobiveni difraktogram prikazan je na Slici 14.

Tablica 5. Rendgenografski podaci lake mineralne frakcije uzorka BG-Tuf III.

Položaj difrakcijskog maksimuma [$^{\circ}2\Theta$]	Međumrežni razmak d [Å]	Relativni intenzitet [%]	Mineral
11.67	7.5843	100	gips
20.76	4.2782	13	gips; kvarc; tridimit
21.74	4.0887	2	tridimit
23.41	3.8001	13	gips; tridimit
26.67	3.3431	12	kvarc
27.96	3.1907	1	gips; tridimit
29.14	3.0643	13	gips; tridimit
31.11	2.8747	3	gips
32.15	2.7845	1	gips; tridimit
33.36	2.6859	3	gips
34.56	2.5952	1	gips; tridimit
35.42	2.5344	1	tridimit
36.02	2.4932	1	gips; tridimit
36.61	2.4549	1	gips; kvarc; tridimit
39.08	2.3050	1	tridimit
39.51	2.2810	1	kvarc
40.66	2.2190	1	gips
43.51	2.0799	1	gips; tridimit
45.53	1.9922	1	gips
47.85	1.9012	2	gips; tridimit
48.45	1.8790	1	gips; tridimit
50.16	1.8171	2	gips; kvarc
51.31	1.7806	1	gips
56.78	1.6215	1	gips

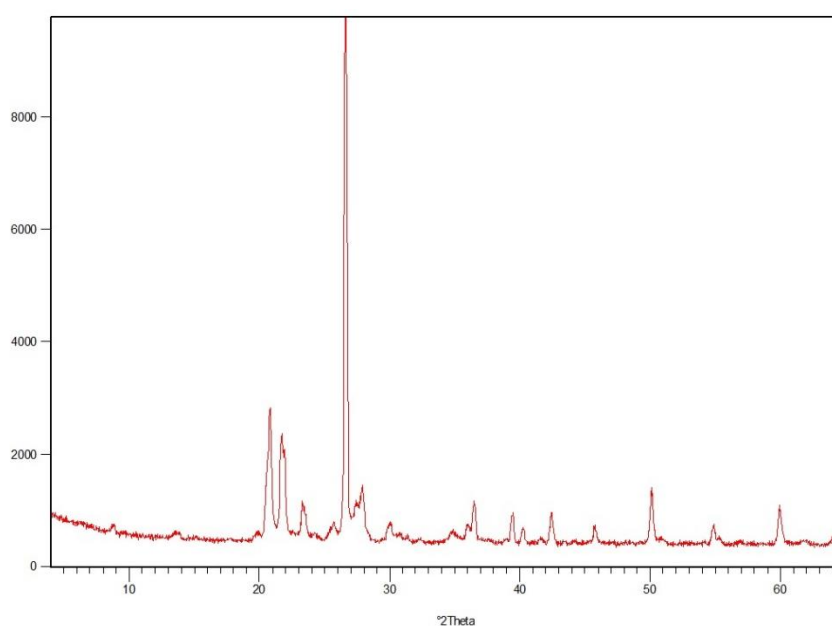


Slika 14. Difraktogram lake mineralne frakcije uzorka BG-Tuf III.

Nakon otapanja lake mineralne frakcije (3.80 g) u otopini EDTA, analizom netopivog ostatka (0.85 g) dobivene su prisutnosti kristobalita, tridimita, kvarca i tinjaca (Tablica 6, Slika 15).

Tablica 6. Rendgenografski podaci lake mineralne frakcije nakon otapanja u otopini EDTA uzorka BG-Tuf III.

Položaj difrakcijskog maksimuma [$^{\circ}2\theta$]	Međumrežni razmak d [\AA]	Relativni intenzitet [%]	Mineral
8.83	10.0150	2	tinjac
19.86	4.4701	2	tinjac
20.53	4.3266	11	tinjac; tridimit
20.82	4.2673	25	kvarc; tinjac
21.68	4.1000	19	kristobalit; tinjac; tridimit
21.95	4.0499	15	kristobalit; tridimit
23.28	3.8206	7	tridimit
25.68	3.4692	3	tinjac
26.59	3.3522	100	kvarc; tinjac
27.91	3.1968	10	tinjac
30.04	2.9751	3	tinjac; tridimit
31.41	2.8480	1	kristobalit; tinjac
34.86	2.5737	2	tinjac
36.04	2.4921	3	kristobalit; tinjac
36.59	2.4561	7	kvarc; tinjac
39.44	2.2845	6	kvarc; tinjac
40.24	2.2411	3	kristobalit; kvarc; tinjac
41.57	2.1723	1	tridimit
42.43	2.1303	6	kristobalit; kvarc; tinjac
45.77	1.9826	3	kvarc; tinjac
50.07	1.8219	10	kvarc; tinjac
54.84	1.6742	3	kvarc; tinjac
56.84	1.6198	1	kristobalit; tinjac; tridimit
59.92	1.5437	7	kvarc; tinjac; tridimit
61.87	1.4998	1	kristobalit; tinjac; tridimit
64.02	1.4532	1	kvarc; tinjac; tridimit

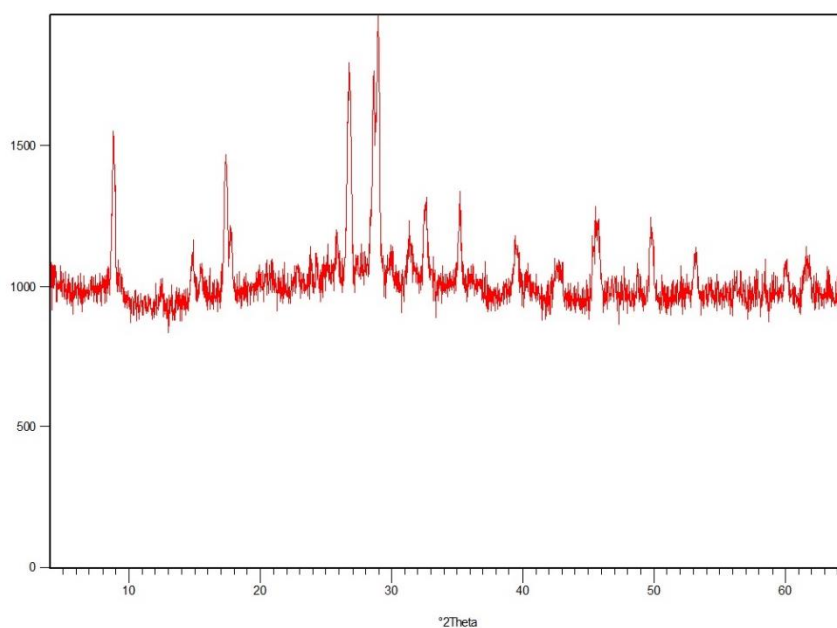


Slika 15. Difraktogram lake mineralne frakcije uzorka BG-Tuf III nakon otapanja u otopini EDTA.

Rezultati rendgenske difrakcijske analize teške mineralne frakcije prikazani su difraktogramom na Slici 16, a dobivene su mineralne vrste jarosit, ilmenit, barit i tinjci (Tablica 7).

Tablica 7. Rendgenografski podaci teške mineralne frakcije uzorka BG-Tuf III.

Položaj difrakcijskog maksimuma [$^{\circ}2\Theta$]	Međumrežni razmak d [\AA]	Relativni intenzitet [%]	Mineral
8.84	10.0035	62	tinjac
14.84	5.9678	19	jarosit
15.49	5.7191	15	jarosit
17.39	5.1007	56	jarosit
17.78	4.9883	26	tinjac
25.85	3.4469	19	barit
26.81	3.3254	79	barit; tinjac
28.60	3.1209	81	barit; jarosit; tinjac
28.96	3.0834	100	barit; jarosit
29.98	2.9804	10	jarosit; tinjac
31.39	2.8497	20	barit; jarosit; tinjac
32.65	2.7424	34	barit; ilmenit
35.25	2.5462	34	ilmenit; jarosit
39.51	2.2806	22	barit; jarosit
42.75	2.1152	13	barit; jarosit
45.79	1.9818	32	jarosit; tinjac
49.76	1.8323	28	ilmenit; jarosit
53.17	1.7228	18	barit; ilmenit; jarosit; tinjac
60.04	1.5409	14	barit; jarosit
61.50	1.5067	12	ilmenit; jarosit; tinjac



Slika 16. Difraktogram teške mineralne frakcije uzorka BG-Tuf III.

4.4. Geokemijski rezultati

4.4.1. Rezultati kalcimetrijske analize

Analiza metodom kalcimetrije pokazala je kako uzorci neposrednih podina i krovina tufova, odnosno uzorci lapora, pokazuju varijabilan udio karbonata u rasponu od 32.7% do 58.7%. Najmanji udio karbonata ima uzorak krovine trećeg tufa (BG-Tuf III K), a najveći uzorak krovine četvrtog tufa (BG-Tuf IV K). Uzorak silta (BG-Silt) ima udio karbonata od 2.41%. Također je napravljena kalcimetrijska analiza na tufovima kako bi se utvrdio mogući utjecaj na rezultate cijelostijenske kemijske analize. Uzorci tufova BG-Tuf III i BG-Tuf IV nemaju karbonatnu komponentu, dok je u uzorku tufa BG-Tuf I određen udio karbonata od 6.96%. Sve vrijednosti dobivene metodom kalcimetrije za uzorke prikazane su u Tablici 8.

Tablica 8. Udio karbonatne komponente dobiven metodom kalcimetrije za uzorke tufova, silta i neposrednih krovina i podina tufova.

Uzorak	I	II	Prosjek
BG-Silt	2.06%	2.75%	2.41%
BG-Tuf I P	57.70%	58.26%	57.98%
BG-Tuf I	6.95%	6.96%	6.96%
BG-Tuf I K	37.94%	35.94%	36.94%
BG-Tuf III P	49.13%	49.89%	49.51%
BG-Tuf III	0.41%	0.20%	0.31%
BG-Tuf III K	32.38%	33.05%	32.72%
BG-Tuf IV P	53.59%	54.28%	53.94%
BG-Tuf IV	0.00%	0.00%	0.00%
BG-Tuf IV K	58.36%	58.97%	58.67%

4.4.2. Rezultati cijelostijenske kemijske analize

Rezultati cijelostijenske kemijske analize ukazuju na sličan sastav sva tri analizirana uzorka tufa. Uzorke tufova karakterizira udio SiO_2 u rasponu od 47.91 tež.% do 50.21 tež.%. Visoke vrijednosti Al_2O_3 pokazuju sva tri tufa (14.58–15.48 tež.%). Također i udjeli drugih glavnih elemenata za sva tri uzorka pokazuju slične vrijednosti. Tako je za Fe_2O_3 utvrđen udio od 2.11 tež.% do 3.08 tež.%, za MgO udio od 3.87 tež.% do 4.72 tež.% i za CaO udio od 2.31 tež.% do 4.25 tež.%. Važno je spomenuti kako su dobivene vrijednosti za gubitak žarenjem (LOI) vrlo visoke i kreću se u rasponu od 23.30 tež.% do 25.20 tež.%. Vrijednosti udjela preostalih glavnih elemenata i elemenata u tragovima prikazane su u Tablici 9.

Tablica 9. Cijelostijenske kemijske analize uzoraka tufova.

Oznaka uzorka	BG-Tuf I	BG-Tuf III	BG-Tuf IV
SiO ₂	50.21	47.91	49.93
Al ₂ O ₃	15.23	14.58	15.48
Fe ₂ O ₃	3.08	2.68	2.11
MgO	4.36	3.87	4.72
CaO	2.31	4.25	3.71
Na ₂ O	0.05	0.07	0.17
K ₂ O	0.68	0.25	0.14
TiO ₂	0.23	0.72	0.22
P ₂ O ₅	0.03	0.02	0.06
MnO	0.03	0.03	<0.01
Cr ₂ O ₃	0.002	<0.002	<0.002
LOI	23.63	25.20	23.30
Suma	99.84	99.58	99.85
Ba	84	2764	133
Be	<1	<1	<1
Co	2.90	4.20	2.30
Cs	1.70	0.40	0.50
Ga	5.60	11.90	12.00
Hf	3.50	4.10	3.90
Nb	2.40	3.30	7.60
Ni	<20	50	<20
Rb	28.40	9.40	7.10
Sc	6	11	3
Sn	<1	<1	2
Sr	342.90	251.40	165.90
Ta	0.80	0.80	1.50
Th	9.90	2	22.50
U	1.70	0.60	1
V	32	68	37
W	<0.5	0.50	<0.5
Zr	61.80	82.90	101.30
Y	6.40	3.40	1.80
La	7	3.10	6.50
Ce	14.10	6.10	13.10
Pr	1.64	0.72	1.31
Nd	6.60	2.80	4.20
Sm	1.32	0.59	0.61
Eu	0.18	0.03	0.12
Gd	1.19	0.64	0.53
Tb	0.19	0.10	0.06
Dy	1.14	0.59	0.43
Ho	0.23	0.14	0.06
Er	0.70	0.40	0.19
Tm	0.11	0.06	0.03
Yb	0.63	0.37	0.20
Lu	0.09	0.05	0.03

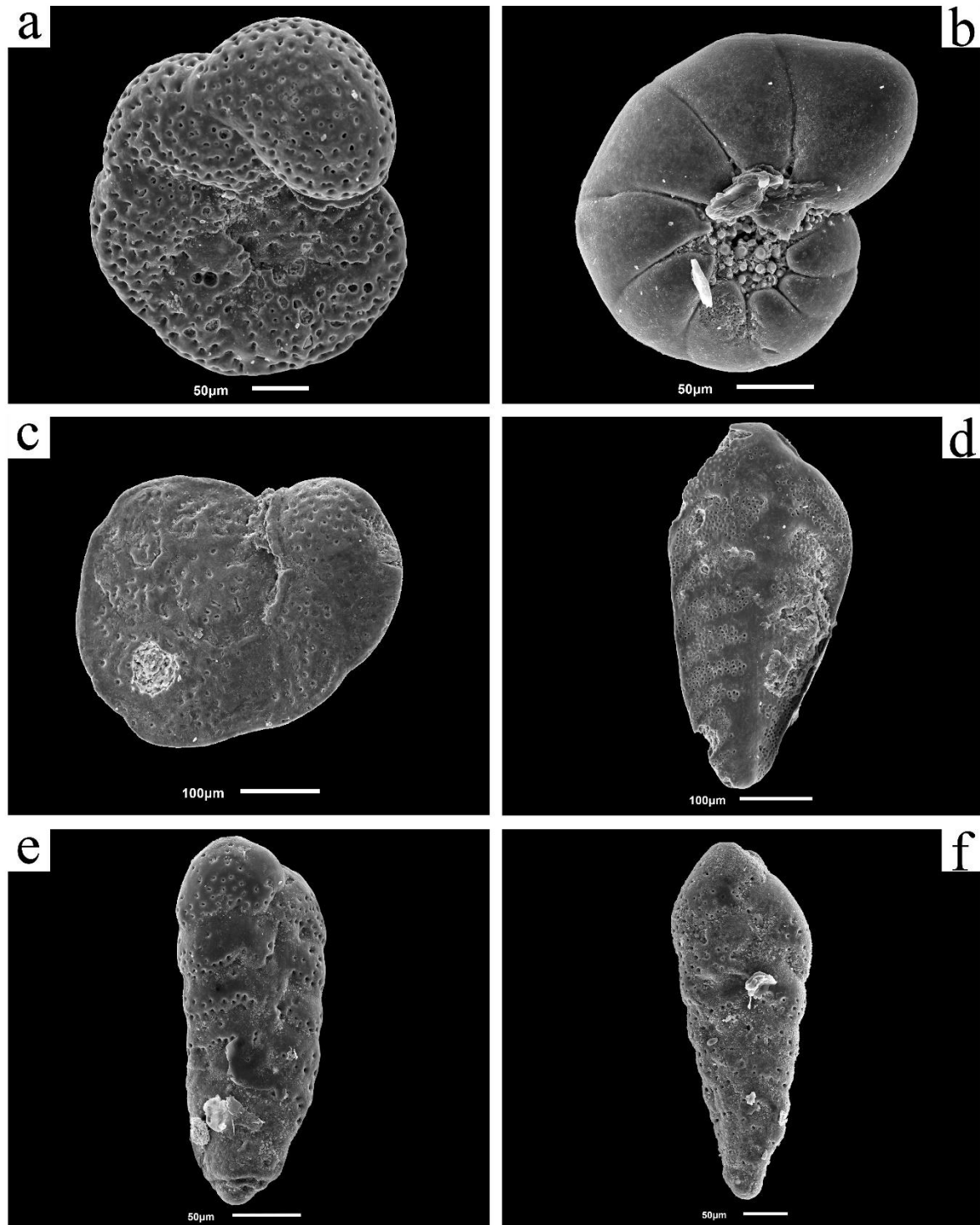
4.5. Paleontološki rezultati

U uzorcima neposrednih krovina i podina četvrtog tufa (BG-Tuf IV P i BG-Tuf IV K) određen je fosilni sadržaj. Rezultati paleontoloških analiza ukazuju kako se u analiziranim laporima pronalazi uglavnom identična fosilna zajednica. U krupnijoj frakciji uzoraka lapora 0.125-0.250 mm dominiraju foraminifere *Cibicides lobatulus* (Walker i Jacob, 1798), *Anomalinoides dividens* Łuczowska, 1967, i *Nonion* aff. *bogdanowiczi* Voloshinova, 1952, te *Elphidium josephinum* (d'Orbigny, 1846), *E. grilli* Papp, 1963, i *E. aculeatum* (d'Orbigny, 1846). U uzorku neposredne podine često se pronalaze foraminifere *Bolivina antiqua* d'Orbigny, 1846, i *Bolivina* sp., dok se u uzorku neposredne krovine često pronalazi *Brizalina* sp. uz pojavu *Fisurina* aff. *marginata* (Montagu, 1803) i *Globigerina bulloides* d'Orbigny, 1826. U sitnijoj frakciji uzoraka lapora 0.063–0.125 mm prevladavaju fosilne vrste dominantne u krupnijoj frakciji uz čestu pojavu foraminifere *Discorbis* aff. *risilla* Bogdanowicz, 1958, i dijatomeja. Važno je napomenuti kako su u sitnijoj frakciji lapora česte ciste dinoflagelata čije su pojedine jedinke vrlo dobro očuvane. U Tablici 10 prikazane su sve određene fosilne vrste uzoraka neposrednih podina i krovina u pojedinim frakcijama, a fotografije odabranih jedinki prikazane su Tablama 17–20.

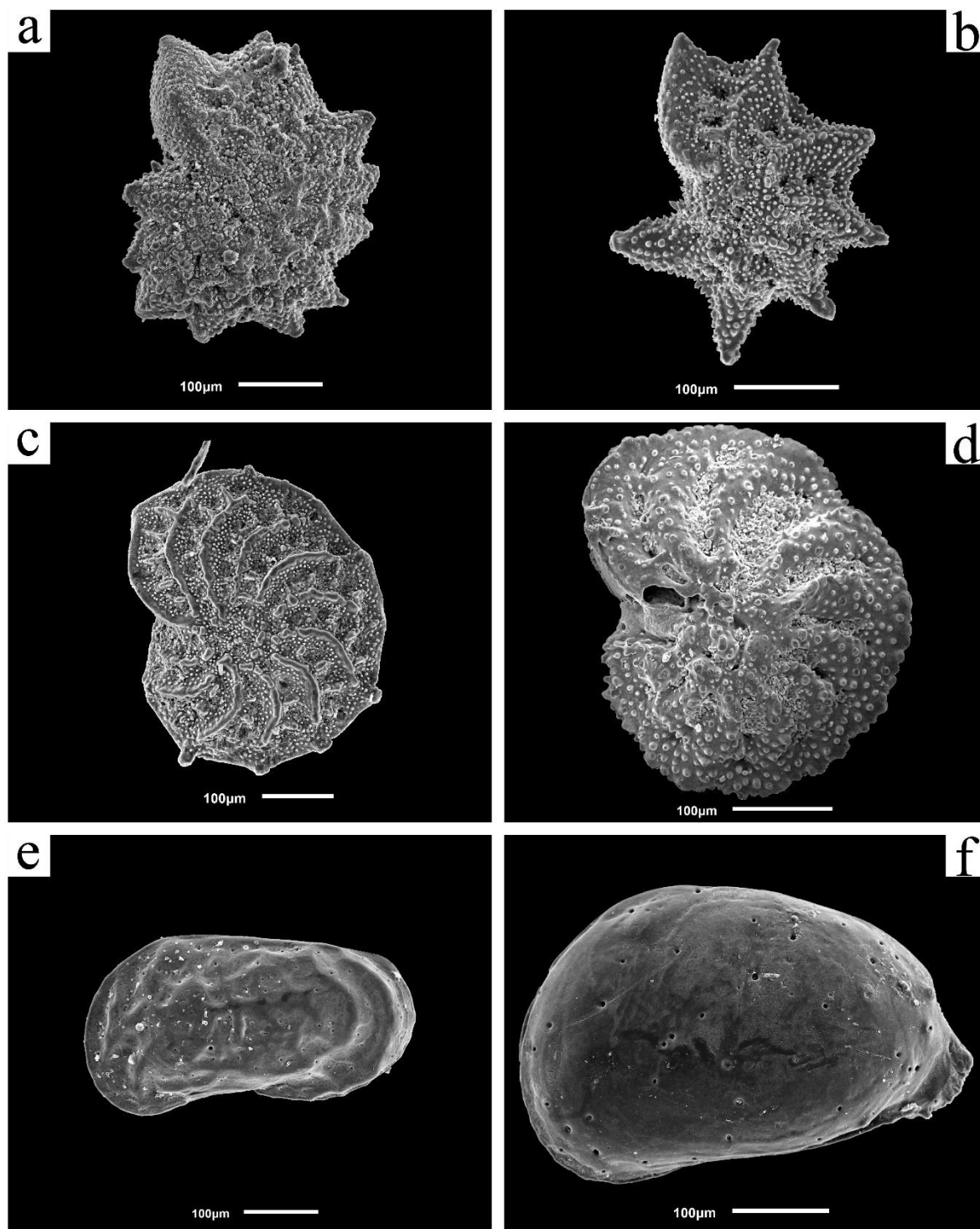
Odredba vapnenačkog nanofosilnog sadržaja napravljena je na uzorku neposredne podine prvog tufa, BG-Tuf I P, uzorku neposredne podine trećeg tufa, BG-Tuf III P, i na neposrednoj podini, BG-Tuf IV P, i krovini četvrtog tufa, BG-Tuf IV K. Rezultati su pokazali kako u uzorku lapora BG-Tuf I P prevladavaju dobro očuvane forme nanofosila *Coccolithus pelagicus* i brojne vrste roda *Helicosphaera* uz česte spikule. U uzorku neposredne podine trećeg tufa česte su jedinke vrste *Reticulofenestra pseudoumbilicus*, dok su *Coccolithus pelagicus* i vrste roda *Helicosphaera* rijetke. Uzorak lapora BG-Tuf IV P bogat je dijatomejama i silikoflagelatima te nanofosilnom vrstom *Braarudosphaera bigelowii*, a u uzorku lapora BG-Tuf IV K smanjen je udio dijatomeja i silikoflagelata u odnosu na neposrednu podinu četvrtog tufa. Određene vrste vapnenačkog nanoplanktona prikazane su u Tablici 11, a fotografije Tablama 21–22.

Tablica 10. Određene vrste fosila u uzorcima lapora BG-Tuf IV P i BG-Tuf IV K.

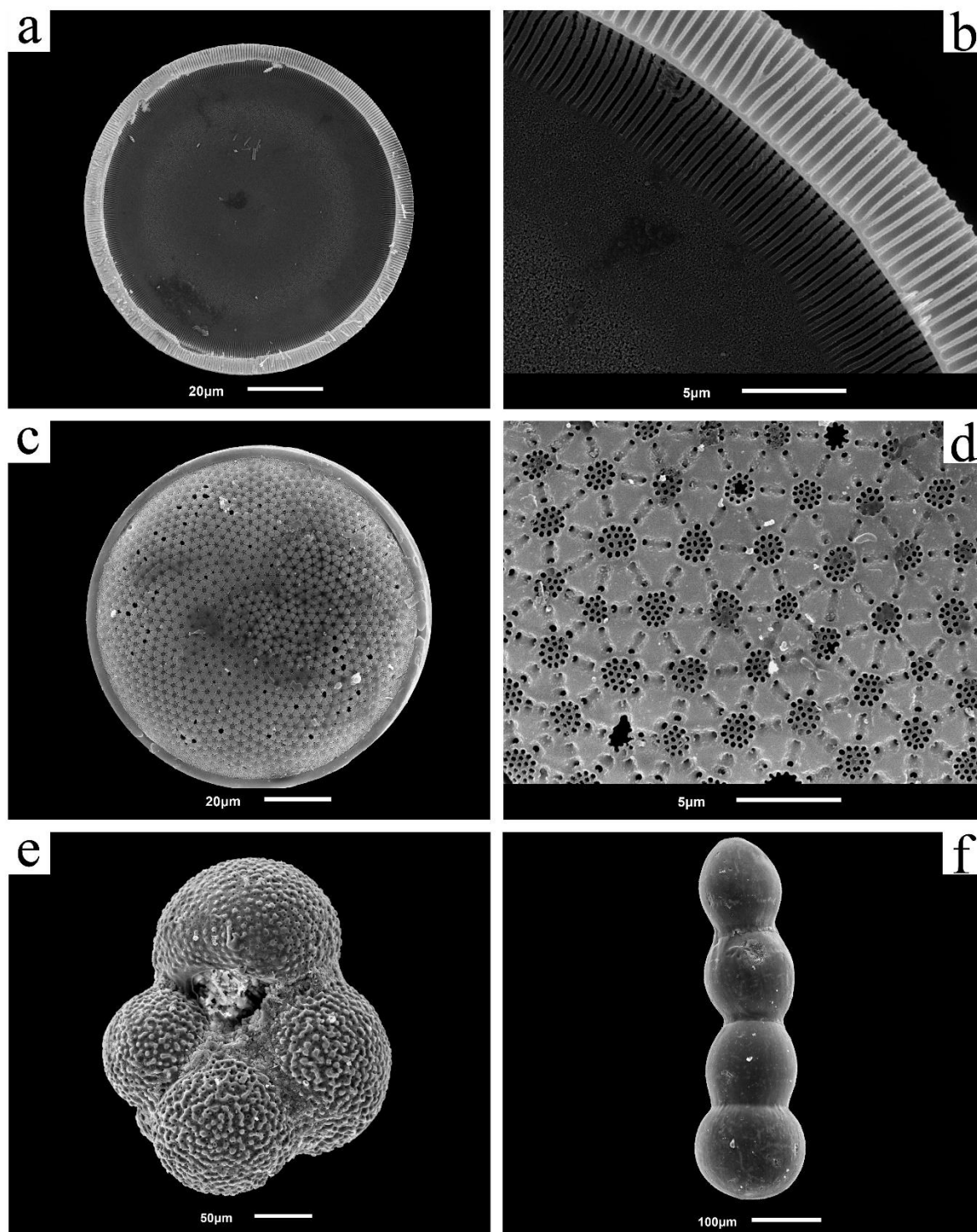
Fosili	BG-Tuf IV P podina		BG-Tuf IV K krovina	
	125-250 µm	63-125 µm	125-250 µm	63-125 µm
<i>Cibicides lobatulus</i> (Walker i Jacob, 1798) (<i>Lobatula lobatula</i>)	+	+	+	+
<i>Anomalinoides dividens</i> Łuczkowska, 1967	+	+	+	+
<i>Nonion</i> aff. <i>bogdanowiczi</i> Voloshinova, 1952	+		+	
<i>Ammonia</i> sp.	+		+	
<i>Elphidium josephinum</i> (d'Orbigny, 1846)	+		+	
<i>Elphidium grilli</i> Papp, 1963	+		+	
<i>Elphidium</i> aff. <i>aculeatum</i> (d'Orbigny, 1846)	+		+	
<i>Orthomorphina dina</i> (Vengliniski, 1958)	+	+	+	+
<i>Oolina</i> sp.	+	+	+	+
<i>Fisurina</i> aff. <i>marginata</i> (Montagu, 1803)			+	
<i>Bolivina antiqua</i> d'Orbigny, 1846	+	+		+
<i>Bolivina</i> sp.	+	+		+
<i>Brizalina</i> sp.			+	
<i>Discorbis</i> aff. <i>risilla</i> Bogdanowicz, 1958		+		+
<i>Globigerina bulloides</i> d'Orbigny, 1826			+	
<i>Aurila</i> sp.	+		+	
<i>Callistocythere</i> sp.			+	
<i>Cytherois</i> sp.	+			
Ciste dinoflagelata		+		+
(<i>Spiniferites</i> sp.)				
Dijatomeje		+		+



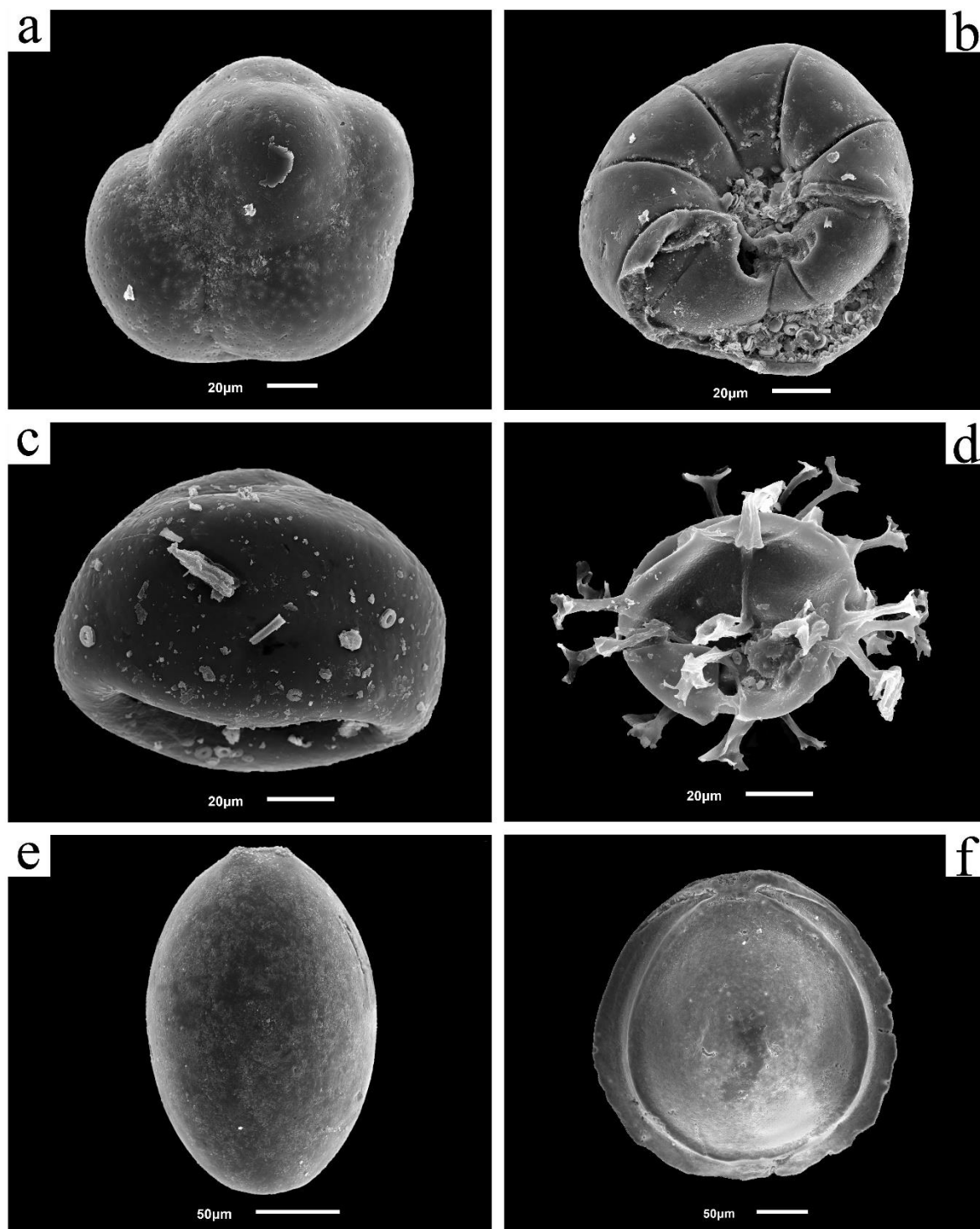
Slika 17. SEM fotografije fosilnog sadržaja. a) *Anomalinoides dividens* Łuczowska, 1967 (BG-Tuf IV K); b) *Nonion* aff. *bogdanowiczi* Voloshinova, 1952 (BG-Tuf IV K); c) *Cibicides lobatulus* (Walker and Jacob, 1798) (*Lobatula lobatula*) (BG-Tuf IV K); d) *Brizalina* sp. (BG-Tuf IV K); e) *Bolivina* sp. (BG-Tuf IV P); f) *Bolivina antiqua* d'Orbingy, 1846 (BG-Tuf IV P).



Slika 18. SEM fotografije fosilnog sadržaja. a) i b) *Elphidium josephinum* (d'Orbigny, 1846) (BG-Tuf IV P); c) *Elphidium* aff. *aculeatum* (d'Orbigny, 1846) (BG-Tuf IV K); d) *Elphidium grilli* Papp, 1963 (BG-Tuf IV P); e) *Callistocythere* sp. (BG-Tuf IV K); f) *Aurila* sp. (BG-Tuf IV P).



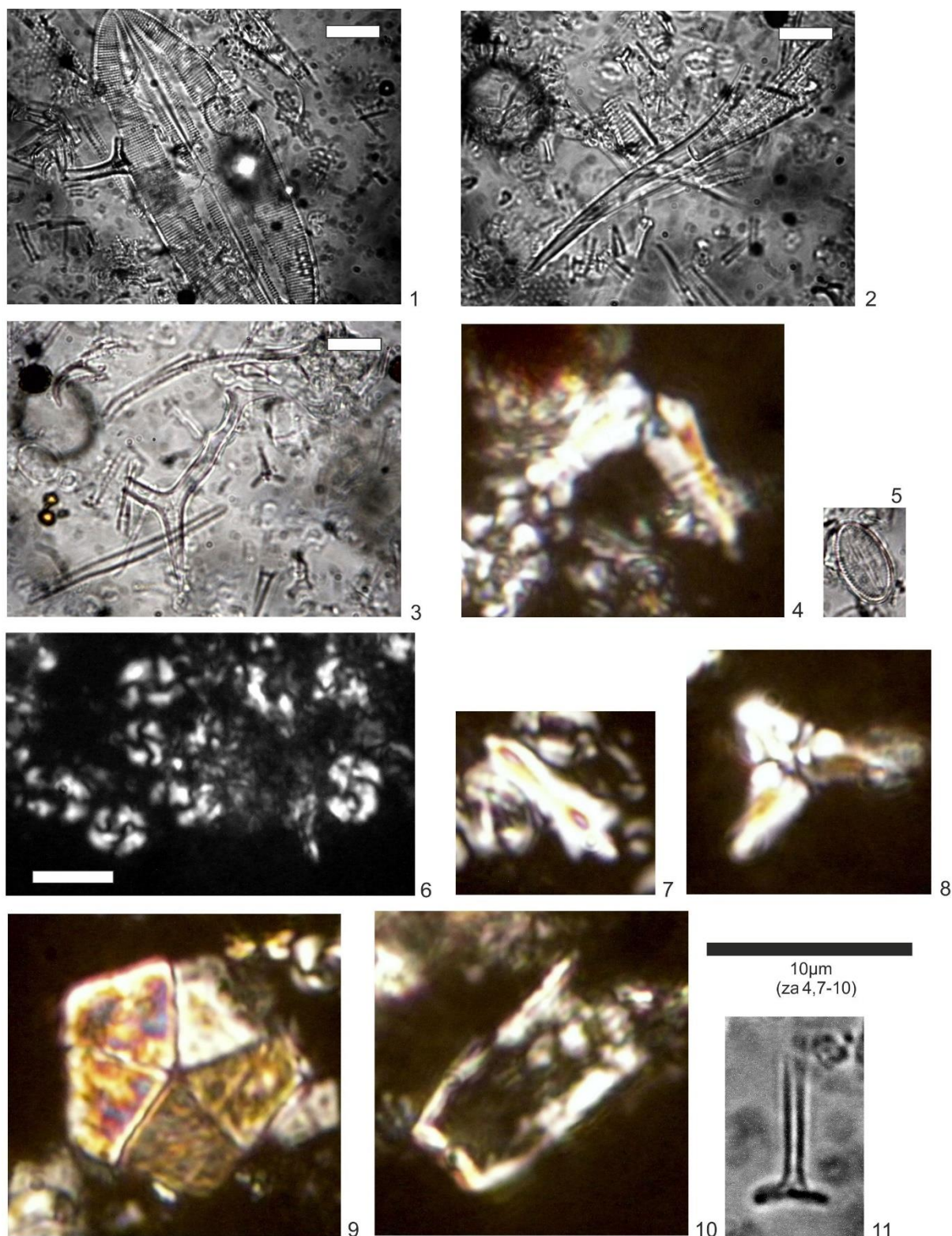
Slika 19. SEM fotografije fosilnog sadržaja. a) i c) dijatomeja (BG-Tuf IV P); b) i d) detalj dijatomeje (BG-Tuf IV P); e) *Globigerina bulloides* d'Orbigny, 1826 (BG-Tuf IV K); f) *Orthomorphina dina* (Vengliniski, 1958) (BG-Tuf IV K).



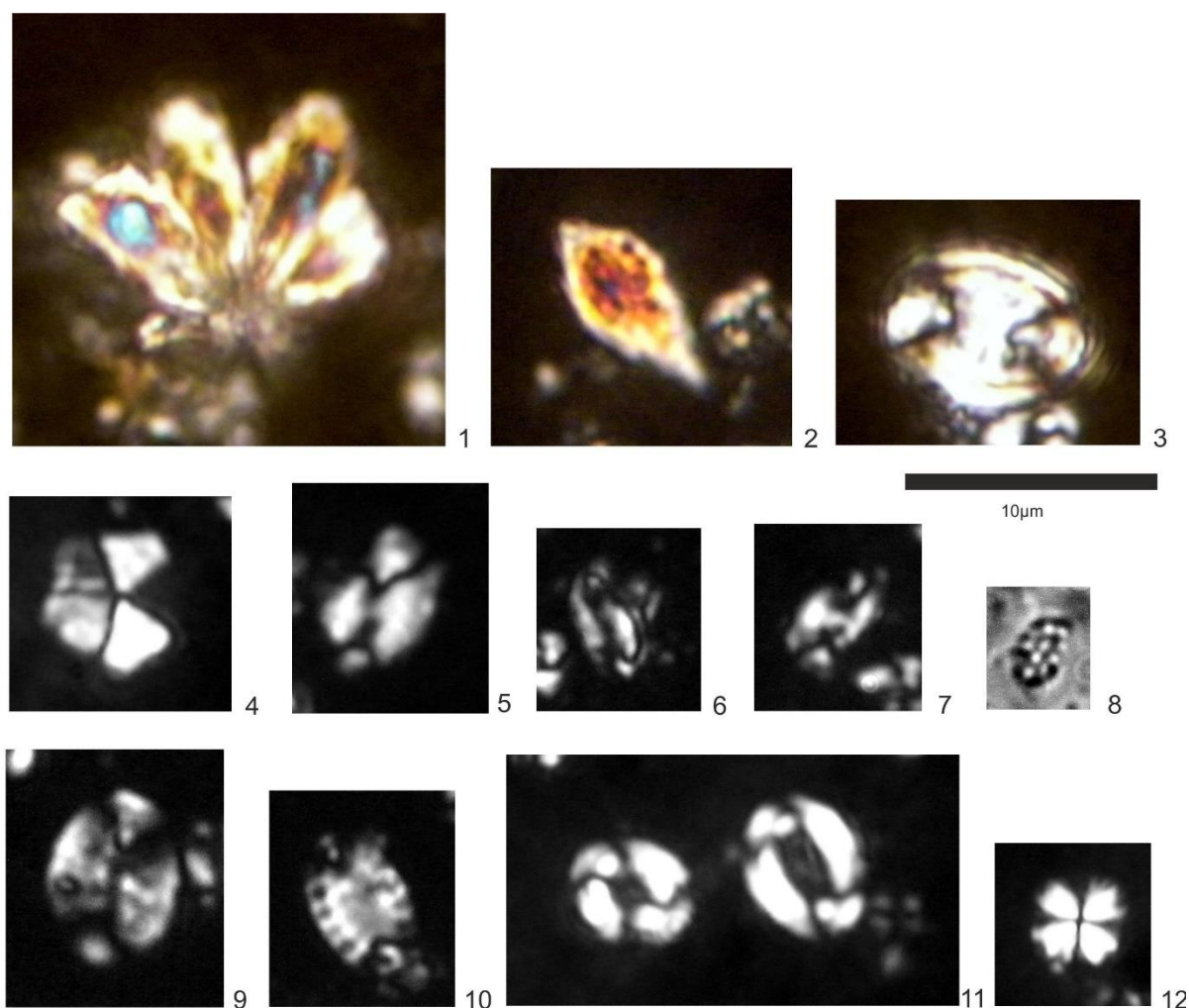
Slika 20. SEM fotografije fosilnog sadržaja. a) *Discorbis* aff. *risilla* Bogdanowicz, 1958 (BG-Tuf IV P); b) *Discorbis* aff. *risilla* Bogdanowicz, 1958 (BG-Tuf IV K); c) Cista dinoflagelata (BG-Tuf IV P); d) *Spiniferites* sp. (Acritarcha) (BG-Tuf IV K); e) *Oolina* sp. (BG-Tuf IV K); f) *Fisurina* aff. *marginata* (Montagu, 1803) (BG-Tuf IV K).

Tablica 11. Određene vrste vapnenačkog nanoplanktona uzoraka BG-Tuf I P, BG-Tuf III P, BG-Tuf IV P i BG-Tuf IV K.

Nanofosili	BG-Tuf I P	BG-Tuf III P	BG-Tuf IV P	BG-Tuf IV K
<i>Braarudosphaera bigelowii</i> (Gran i Braarud, 1935) Deflandre, 1947	+		+	+
<i>Calcidiscus leptoporus</i> (Murray i Blackman, 1898) Loeblich i Tappan, 1978	+			
<i>Coccolithus pelagicus</i> (Wallich, 1877) Schiller, 1930	+	+		
<i>Coronosphaera mediterranea</i> (Lohmann, 1902) Gaarder, u Gaarder i Heimdal, 1977	+			
<i>Cyclicargolithus floridanus</i> (Roth i Hay, u Hay i dr., 1967) Bukry, 1971		+		
<i>Helicosphaera carteri</i> (Wallich, 1877) Kamptner, 1954	+			
<i>Helicosphaera sellii</i> (Bukry i Bramlette, 1969) Jafar i Martini, 1975	+			
<i>Helicosphaera walbersdorfensis</i> Muller, 1974	+	+		
<i>Helicosphaera wallichii</i> (Lohmann, 1902) Okada i McIntyre, 1977	+			
<i>Holodiscolithus macroporus</i> (Deflandre u Deflandre & Fert, 1954) Roth, 1970	+		+	+
<i>Nivis kovacici</i> Ćorić subm.			+	+
<i>Nivis</i> sp. Ćorić subm.				+
<i>Nivis vrabaci</i> Ćorić subm.			+	+
<i>Pontosphaera desuetoidea</i> Bartol, 2009	+			
<i>Pontosphaera discopora</i> Schiller, 1925			+	+
<i>Pontosphaera multipora</i> (Kamptner, 1948 ex Deflandre u Deflandre i Fert, 1954) Roth, 1970	+	+	+	
<i>Reticulofenestra gelida</i> (Geitzenauer, 1972) Backman 1978	+	+		
<i>Reticulofenestra pseudoumbilicus</i> (Gartner, 1967) Gartner, 1969	+	+	+	
<i>Rhabdosphaera clavigera</i> Murray i Blackman, 1898	+	+		+
<i>Rhabdosphaera sicca</i> (Stradner, 1963) Fuchs i Stradner 1977	+	+	+	+
<i>Scyphosphaera pulcherrima</i> Deflandre, 1942				+
<i>Sphenolithus moriformis</i> (Brönnimann i Stradner, 1960) Bramlette i Wilcoxon, 1967	+		+	+



Slika 21. Fotografije nanofosilne zajednice. 1–3, 5- Silikoflagelate i dijatomeje (BG-Tuf IV P); 4, 7 - *Nivis kovacici* Ćorić sub., (BG-Tuf IV P); 6 - Cvjetanje vrste *Reticulofenestra pseudoumbilicus* (Gartner, 1967), Gartner, 1969 (BG-Tuf III P); 8 - *Nivis* sp. (BG-Tuf IV K); 9 - *Braarudosphaera bigelowii* (Gran i Braarud, 1935) Deflandre, 1947 (Bg-Tuf IV K); 10 - *Scyphosphaera pulcherrima* Deflandre, 1942 (BG-Tuf IV K); 11 - *Rhabdosphaera clavigera* Murray i Blackman, 1989 (BG-Tuf IV K).



Slika 22. Fotografije nanofosilne zajednice. 1 - *Ascidian spiculae* (BG-Tuf IV K); 2 - *Ascidian spiculae* (BG-Tuf I P); 3 - *Pontosphaera discopora* Schiller, 1925 (BG-Tuf IV K); 4 - *Braarudosphaera bigelowii* (Gran i Braarud, 1935) Deflandre, 1947 (BG-Tuf IV P); 5 - *Helicosphaera wallichii* (Lohmann, 1902) Okada i McIntyre, 1977 (BG-Tuf I P); 6 - *Helicosphaera walbersdorfensis* Muller, 1974 (BG-Tuf I P); 7 - *Helicosphaera sellii* (Bukry i Bramlette, 1969) Jafar i Martini, 1975 (BG-Tuf I P); 8 - *Holodiscolithus macroporus* (Deflandre u Deflandre i Fert, 1954) Roth, 1970 (BG-Tuf I P); 9 - *Pontosphaera multipora* (Kamptner, 1948 ex Deflandre u Deflandre i Fert, 1954) Roth, 1970 (BG-Tuf I P); 10 - *Pontosphaera desuetoidea* Bartol, 2009 (BG-Tuf I P); 11 - *Reticulofenestra pseudoumbilicus* (Gartner, 1967) Gartner, 1967 (BG-Tuf IV P); 12 - *Sphenolithus moriformis* (Brönnimann i Stradner, 1960) Bramlette i Wilcoxon, 1967 (BG-Tuf IV K).

5. RASPRAVA

U ovom poglavlju iznesena je analiza modalnog i geokemijskog sastava uzoraka tufova. Uz to, dana je klasifikacija uzoraka pomoću klasifikacijskih dijagrama te je utvrđen mogući geotektonski okoliš i izvor piroklastičnog materijala. Na kraju su opisani taložni uvjeti i razvoj taložnog prostora proučavanog područja.

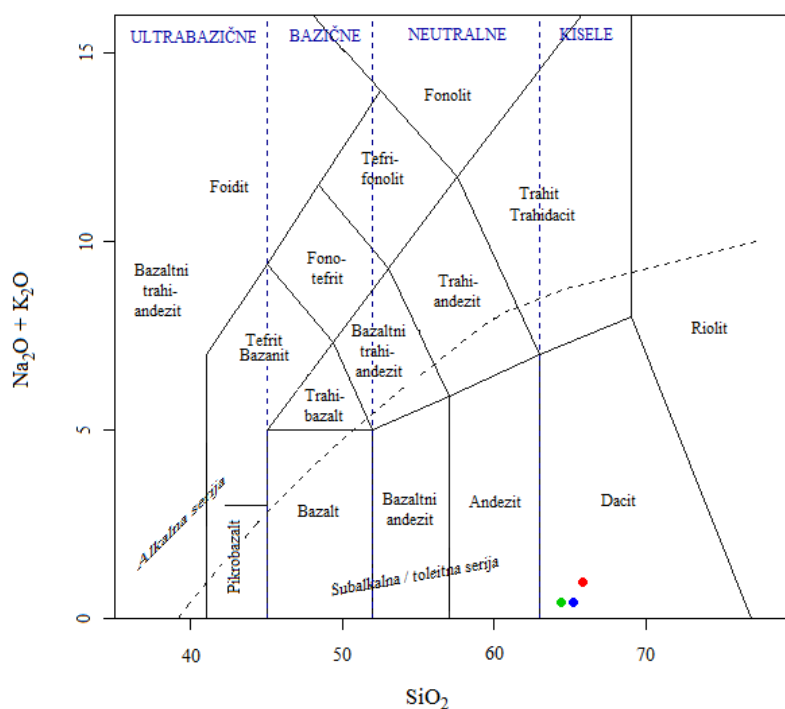
5.1. Geokemijski sastav i porijeklo piroklastičnog materijala

Rezultati dobiveni granulometrijskom analizom ukazuju kako su uzorci tufova dominantno izgrađeni od čestica manjih od 0.063 mm (~98.5%), odnosno kako je udio pjeskovite frakcije manji od 2%. Iako slabo zastupljena, pjeskovita frakcija ukazuje na važne informacije u interpretaciji tufova. Budući da su uzorci tufova izmijenjeni u smektite i tinjce, tipična zajednica teških i lakih minerala u uzorcima tufova BG-Tuf I i BG-Tuf IV ukazuje na vulkanogeno porijeklo materijala, odnosno na piroklastični materijal. Uzorak BG-Tuf I dominantno je izgrađen od devitrificiranog vulkanskog stakla uz prisutnost kvarca, tinjaca, plagioklasa, tridimita i kristobalita te sanidina, dok u uzorku BG-Tuf IV prevladavaju plagioklasi i kvarc uz već spomenute minerale te uz malu količinu čestica neizmijenjenog vulkanskog stakla. Oba uzorka tufa karakterizira slična mineralna zajednica teške mineralne frakcije uz različite udjele. Tako u uzorku BG-Tuf I prevladavaju opáki minerali uglavnom nepravilnih oblika, ali uz prisutnost pravilnih kružnih i kvadratnih oblika. Akcesorno se pojavljuju žuti i bezbojni granati, cirkon i listićavi minerali muskovit, biotit i klorit te apatit kao i apatitni zubi riba. Tešku mineralnu frakciju uzorka BG-Tuf IV dominantno izgrađuju biotit uz prisutnost apatita te nekoliko mineralnih zrna cirkona i granata.

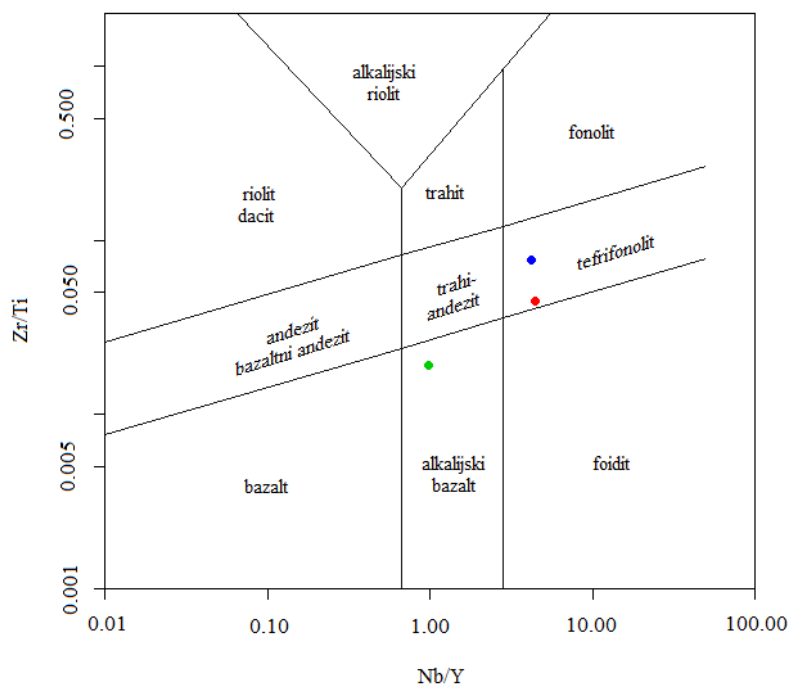
Uzorak tufa BG-Tuf III bitno se razlikuje od preostala dva uzorka tufa. U lakoj mineralnoj frakciji oko 90 vol.% čini gips uz kvarc, kristobalit, tridimit i tinjce. Takav sastav lake mineralne frakcije potvrđen je i rendgenskom difrakcijskom analizom u kojoj je utvrđen dominantan udio gipsa, a nakon otapanja u otopini EDTA, i ostali mineralni sastojci. Opáki minerali i jarosit dvije su dominantne mineralne vrste u teškoj mineralnoj frakciji. Uz njih dolaze i cirkon, granat, apatit, turmalin, klinozoisit i listićavi minerali muskovit, biotit i klorit te barit. Difrakcijska analiza potvrdila je dominantne mineralne vrste uz odredbu opákih minerala kao ilmenit te barit i tinjce. Prisutnost barita moguće je pretpostaviti i na temelju izrazito visokog udjela barija (2764 ppm). Navedeni mineralni sastav teške mineralne frakcije pokazatelj je značajnog terigenog donosa. Prisutnost sekundarnog gipsa i jarosita ukazuje kako su u tufu primarno bili prisutni sulfidi, odnosno pirit, čijom su oksidacijom nastali

navedeni minerali (Zimbelman i dr., 2005). Također je u teškoj mineralnoj frakciji prisutan vulkanogeni žuti granat (andradit) koji se pojavljuje u magmatskim i piroklastičnim stijenama uglavnom bazičnog karaktera (Naimo i dr., 2003).

Korištenjem TAS klasifikacijskog dijagrama (Le Bas i dr., 1986), sva tri uzorka tufa određena su kao kisele stijene, odnosno daciti što je vidljivo na Slici 23. Navedena klasifikacija koristi udjele Na_2O i K_2O te SiO_2 što kod izrazito alteriranih uzoraka predstavlja problem zbog lake mobilnosti Na i K. Iz tog razloga također je korišten klasifikacijski dijagram koji koristi omjere imobilnih elemenata Zr/Ti i Nb/Y (Winchester i Floyd, 1977, modificirano prema Pearce, 1996). Iz dijagrama je vidljivo kako su uzorci tufova BG-Tuf I i BG-Tuf IV klasificirani kao neutralne stijene, tefrifonoliti, dok je uzorak BG-Tuf III klasificiran kao alkalijski bazalt (Slika 24). Iako su u dijagramu korišteni udjeli imobilnih elemenata, zbog terigenog donosa u uzorku BG-Tuf III velika je vjerojatnost da klasifikacija ne predstavlja realnu situaciju. Prisutnost ilmenita u teškoj mineralnoj frakciji, koji sadrži 31.55 tež.% titanija, mogla je promijeniti omjer Zr/Ti i tako pomaknuti klasifikaciju uzorka prema bazičnijoj seriji, odnosno prema alkalijskom bazaltu.

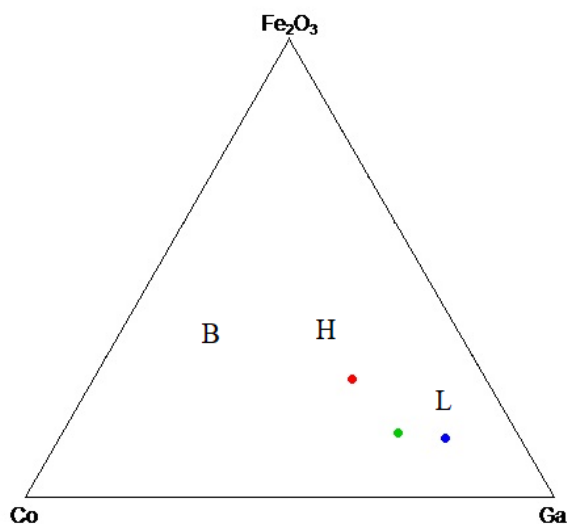


Slika 23. TAS (*Total Alkalies vs. Silica*) klasifikacijski dijagram za vulkanske stijene prema Le Bas i dr., 1986. Kružni oblici označavaju pojedine uzorke tufova: crvena - BG-Tuf I; zelena - BG-Tuf III; plava - BG-Tuf IV.



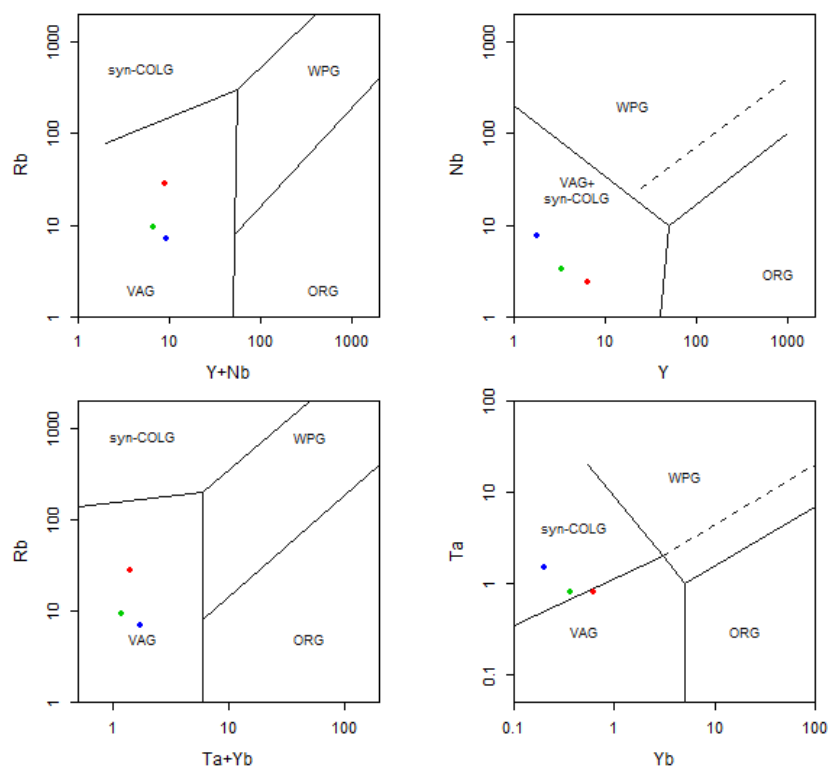
Slika 24. Klasifikacijski dijagram prema Winchester i Floyd (1977), modificirano prema Pearce (1996). Kružni oblici označavaju pojedine uzorke tufova: crvena - BG-Tuf I; zelena - BG-Tuf III; plava - BG-Tuf IV.

Klasifikacija korištenjem udjela Co , Fe_2O_3 i Ga (Yamamoto, 1986) pokazuje kako je uzorak Bg-Tuf I određen kao tuf neutralnog do kiselog karaktera s relativno visokim udjelom kalija, a uzorci BG-Tuf III i BG-Tuf IV kao tufovi neutralnog do kiselog karaktera s niskim udjelom kalija (Slika 25).



Slika 25. Diskriminacijski ternarni dijagram prema Yamamoto (1986). Oznake: B - prosječni sastav bazalta; H - prosječan sastav granita s visokim sadržajem kalija; L - prosječan sastav granita s niskim sadržajem kalija. Kružni oblici označavaju pojedine uzorke tufova: crvena - BG-Tuf I; zelena - BG-Tuf III; plava - BG-Tuf IV.

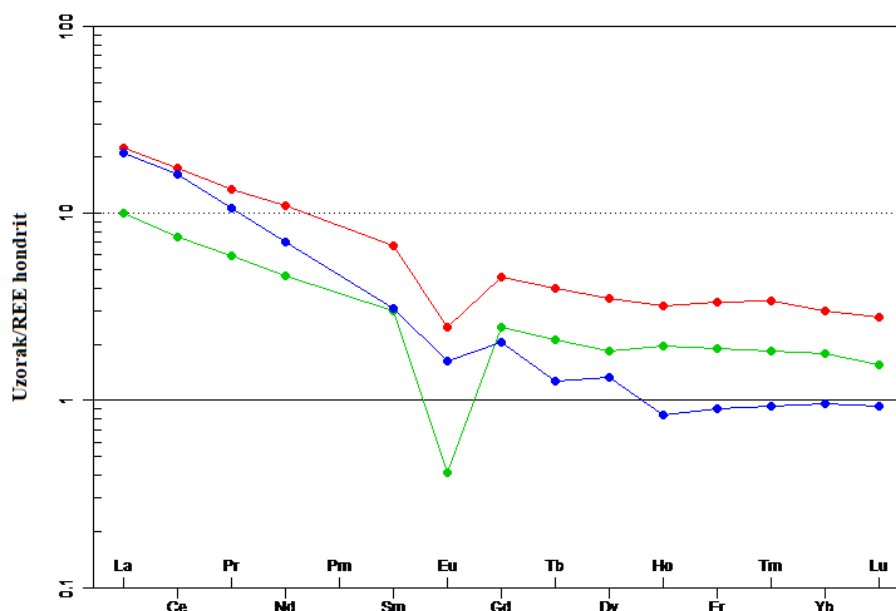
Za određivanje geotektonskog smještaja korišten je dijagram za kisele stijene (granite) prema Pearce i dr. (1984) koji se temelji na imobilnim elementima Rb, Y, Nb, Ta i Yb. Najadekvatniji diskriminacijski dijagrami uključuju rubidij koji sva tri uzorka tufova geotektonski smještavaju u polje aktivnog kontinentalnog ruba (Slika 26).



Slika 26. Dijagrami za geotektonski smještaj kiselih vulkanskih stijena prema Pearce i dr. (1984). Kružni oblici označavaju pojedine uzorke tufova: crvena - BG-Tuf I; zelena - BG-Tuf III; plava - BG-Tuf IV. ORG - graniti oceanskih hrptova (*ocean ridge granites*); VAG - graniti vulkanskih lukova (*volcanic-arc granites*); WPG - graniti smješteni unutar ploče (*within-plate granites*); syn-COLG - sin-kolizijski graniti (*syn-collisional granites*).

U neogenu, aktivni kontinentalni rub nalazi se u Karpatima i postupno se premješta od zapada prema istoku. Tijekom geološkog razdoblja karpata (17.5–16.5 milijuna godina) aktivni kontinentalni rub nalazi se u istočnom dijelu Zapadnih Karpat i u sjeverozapadnom dijelu Istočnih Karpat. Na kraju badena i u ranom sarmatu (14.0–12.5 milijuna godina) te u ranom panonu (11.0–9.5 milijuna godina), aktivni kontinentalni rub premješta se u središnji dio Istočnih Karpat da bi od pont a do danas zauzeo područje jugoistočnog dijela Istočnih Karpat uz slabljenje vulkanske i seizmičke aktivnosti (Konečný i dr., 2002). Karakteristika subdukcije, odnosno aktivnog kontinentalnog ruba, prisutnost je vulkanskih stijena neutralnog karaktera i eksplozivnog vulkanizma. Također, vrlo česta karakteristika neutralnih i kiselih vulkanskih stijena je negativna europska anomalija (Fowler i Doig, 1984) koja je vidljiva kod analiziranih uzoraka tufova (Slika 27). Važno je naglasiti kako se čestice

piroklastičnog materijala mogu prenositi od 1000 km pa do oko 13 000 km udaljeno od izvora, ovisno o veličini čestica (Mackie i dr., 2016), što smještava mogući izvor vulkanizma za tufove na analiziranom području u Istočne Karpate.



Slika 27. Sadržaj elemenata rijetkih zemalja (REE) normaliziran u odnosu na sadržaj elemenata rijetkih zemalja u hondritu prema Boyton (1984). Kružni oblici označavaju pojedine uzorke tufova: crvena - BG-Tuf I; zelena - BG-Tuf III; plava - BG-Tuf IV.

5.2. Vremenski okvir i okoliš taloženja piroklastita

Pomoću određene mikrofosilne i nanofosilne zajednice u podinskim i krovinskim naslagama uzoraka tufova, određene su relativne starosti tufova te okoliši taloženja.

U uzorcima lapora podinskih i krovinskih naslaga prvog i trećeg tufa, prisutna je mikrofosilna zajednica karakteristična za *Bulimina-Bolivina* zonu koja obuhvaća pronađene bentičke foraminifere *Pappina neudorfensis* (Toula, 1900), *Bulimina insignis* Łuczkowska, 1960, i *Uvigerina brunnensis* (Karrer, 1877). Takva zajednica ukazuje na kasnobadensku starost (Kovačić i dr., 2017). Na osnovu odsustva vrste *Sphenolithus heteromorphus* Deflandre 1953, u asocijaciji s određenim nanofosilima (Tablica 11), uzorak podinskog lapora prvog tufa može se svrstati u nanoplanktonsku NN6 zonu (Martini, 1971). Usporedbom s badenskim sedimentima Bečkog bazena, koji sadrže zajednicu nanofosila s visokim udjelom vrste *Coccolithus pelagicus* (Wallich, 1877) Schiller, 1930, uzorak pripada badenskom dijelu NN6 zone. Također, uzorak podinskog lapora trećeg tufa pripada badenskom dijelu nanoplanktonske NN6 zone, a istražena zajednica (Tablica 11) s odsustvom

tipičnih sarmatskih vrsta ukazuje na vršni dio badena, blizu granice sa sarmatom. Moguću gornjobadensku starost blizu granice sa sarmatom potvrđuje i osiromašena mikrofossilna zajednica krovinskih naslaga trećeg tufa s visokim udjelom foraminifere *Anomalinoides dividens* Łuczkowska, 1967 (Kovačić i dr., 2017). Mikrofossilna zajednica podinskih i krovinskih naslaga četvrtog tufa s dominantnim bentičkim foraminiferama *Cibicides lobatulus* (Walker i Jacob, 1798), *Anomalinoides dividens* i *Nonion* aff. *bogdanowiczi* Voloshinova, 1952 (Tablica 10), ukazuje na sarmatsku starost. Također, na sarmatsku starost upućuje i nanofossilna zajednica (Tablica 11). Odsustvo vrste *Sphenolithus heteromorphus* i cvjetanje forme *Reticulofenestra pseudoumbilicus* (Garner, 1967) Gartner, 1969, ukazuju kako podinski i krovinski lapori četvrtog tufa pripadaju sarmatskom dijelu nanoplanktonske NN6 zone.

Česte planktonske vrste u laporima između prvog tufa poput *Globigerina bulloides* d'Orbigny, 1826, *G. praebulloides* Blow, 1959, *G. diplostoma* Reuss, 1850, i drugih kao i prisutni nanofosili *Coccolithus pelagicus* i brojnih vrste roda *Helicosphaera*, ukazuju na dubljevodno taloženje. U takvoj marinskoj sredini došlo je do povećanog unosa hranjivih sastojaka najvjerojatnije putem *upwellinga*. Smanjenjem brojnosti planktonskih foraminifera i rijetkim jedinkama vrste *Coccolithus pelagicus* u podinskim naslagama trećeg tufa, dolazi do oplicavanja okoliša i taloženja u mirnijoj sredini bez *upwellinga*. U sarmatu dolazi do postupnog smanjenja saliniteta u okolišu i početaka izolacije bazena što je vidljivo u promjeni fosilne zajednice iz tipične gornjobadenske marinske u zajednicu reduciranog marinskog saliniteta (Tablica 10). Takva promjena vidljiva je i u nanofosilnom sadržaju s povećanim udjelom vrste *Braarudosphaera bigelowii* (Gran i Braarud, 1935) Deflandre, 1947, koja ukazuje na smanjen salinitet u okolišu. Također je vidljivo prvotno povećanje donosa silicija u okoliš taloženja, a zatim i smanjenje donosa iz povećanja i smanjenja udjela dijatomeja i silikoflagelata u podinskim naslagama četvrtog tufa. Trend oplicavanja prisutan je od kasnog badena i nastavljen je u sarmatu na što ukazuje određena mikrofossilna zajednica s foraminiferama *Anomalinoides dividens*, *Elphidium* aff. *aculeatum*, *E. josephinum*, *E. grilli* i zajednicom ostrakoda.

6. ZAKLJUČAK

Na lokalitetu Bukova glava na Krndiji pronađena su četiri sloja tufa u slijedu naslaga srednjemiocenske starosti od kojih su tri uzorkovana zajedno s neposrednim podinskim i krovinskim naslagama. Provedene kemijske, mineraloške, petrografske i paleontološke analize uzoraka ukazuju na sljedeće:

- U teškoj i lakoj mineralnoj frakciji prvog i četvrtog tufa uočene su karakteristične mineralne vrste za piroklastite. U lakoj mineralnoj frakciji prisutno je vulkansko staklo uz kvarc, plagioklas, sanidin, tinjci, kristobalit i tridimit, dok su u teškoj mineralnoj frakciji prisutni opaki minerali, apatit, cirkon, granat, biotit, muskovit i klorit. Treći tuf karakterizira prisutnost gipsa u lakoj mineralnoj frakciji uz kvarc, kristobalit, tridimit i tinjce. U teškoj mineralnoj frakciji prevladava jarosit i terigeni ilmenit uz barit, vulkanogeni granat, cirkon, turmalin, klinozoisit, biotit, muskovit i klorit. Nastanak sekundarnog gipsa i jarosita povezuje se s oksidacijom primarnog pirita.
- Pomoću klasifikacijskih dijagrama tufovi su određeni kao neutralni piroklastiti, a geotektonski su smješteni u polje aktivnog kontinentalnog ruba. Kao izvor vulkanizma pretpostavlja se aktivni kontinentalni rub, odnosno subdukcija, prisutna u sjeverozapadnim i središnjim Istočnim Karpatima s tendencijom pomicanja prema jugoistoku.
- Fosilna zajednica iz podinskih i krovinskih naslaga slojeva tufa pokazala je da su prvi i treći tuf taloženi tijekom kasnog badena, s tim da je treći tuf taložen na kraju badena, blizu granice sa sarmatom. Određena starost četvrtog tufa je sarmatska.
- Mikrofosilna i nanofosilna zajednica ukazuje na taloženje prvog tufa u dubljevodnom marinskom okolišu s trendom oplicavanja prema završetku badena kada se taloži treći tuf. Četvrti tuf taložen je u plitkovodnom marinskom okolišu smanjenog saliniteta.

7. SAŽETAK

Sjevernohrvatski bazen dio je Panonskog bazena nastalog na početku miocena uslijed kolizije i subdukcije Europske ploče pod Jadransku mikroploču. Razvoj bazena odvijao se kroz sin-riftnu i post-riftnu fazu. U prvoj, sin-riftnoj fazi dolazi do stanjivanja kontinentalne kore i do izražene vulkanske aktivnosti, a u drugoj, post-riftnoj fazi, dolazi do prestanka riftovanja i tonjenja kore te do naglog slabljenja vulkanske aktivnosti. Vulkanska aktivnost vidljiva je na prostoru Sjevernohrvatskog bazena u obliku piroklastičnih stijena, odnosno tufova, koji su brojniji u sin-riftnoj fazi.

U diplomskom radu analizirani su uzorci tri tufa i njihove neposredne krovinske i podinske naslage te silt kao pokrov cijelog srednjemiocenskog slijeda naslaga lokaliteta Bukova glava, nedaleko od Našica. Korištene su granulometrijske analize i odredba teške i lake mineralne frakcije uzoraka tufova. Za kemijsku analizu uzoraka napravljena je cijelostijenska kemijska analiza kao i kalcimetrijska analiza. Rengdenska difrakcijska metoda korištena je kako bi se odredili alteracijski produkti uzoraka tufova te pojedine mineralne vrste u teškoj i lakoj mineralnoj frakciji. Uz to napravljena je mikropaleontološka analiza i odredba nanofosilnog sadržaja pojedinih uzoraka. Analize su pokazale kako su tufovi uglavnom alterirani u minerale smektite i tinjce. U lakoj i teškoj mineralnoj frakciji prvog i četvrtog tufa pojavljuju se tipične mineralne vrste za tufove (vulkansko staklo, sanidin, plagioklas, tinjci, kristobalit i tridimit te opaki minerali, apatit, cirkon, granat, biotit, muskovit i klorit). U trećem tufu prisutni su sekundarni minerali gips i jarosit, nastali oksidacijom primarnog pirita, uz dominantan terigeni ilmenit te kvarc kristobalit, tridimit i tinjce u lakoj i barit, granat, cirkon, turmalin, klinozoisit, biotit, muskovit i klorit u teškoj mineralnoj frakciji. Sva tri uzorka tufa određena su kao neutralne stijene. Kao izvor piroklastičnog materijala pretpostavljen je aktivni kontinentalni rub koji se u srednjem miocenu nalazio u sjeverozapadnim i središnjim Istočnim Karpatima. Pomoću nanofosilnog sadržaja određeno je kako je prvi tuf gornjobadenske starosti, nanoplanktonska NN6 zona, dok je treći tuf također gornjobadenske starosti, ali taložen na samom kraju badena, blizu granice sa sarmatom. Česte nanofosilne forme su *Coccolithus pelagicus* i brojne vrste roda *Helicosphaera*. Takav nanofosilni sadržaj ukazuje na dubljevodno taloženje prvog tufa u uvjetima povećanog unosa hranjivih tvari s trendom oplicavanja i smanjenjem donosa hranjivih tvari pri kraju badena kada se taloži treći tuf. Četvrti tuf taložen je u plitkovodnim okolišima reduciranog morskog saliniteta u sarmatu na što ukazuje određena mikrofosilna

zajednica s foraminiferama *Anomalinoides dividens*, *Elphidium* aff. *aculeatum*, *E. josephinum*, *E. grilli* i zajednicom ostrakoda.

8. SUMMARY

The North Croatian Basin is a part of the Pannonian basin, which originated in the Early Miocene due to collision and subduction of the European plate under the Adriatic microplate. The basin evolution had syn-rift and post-rift phases. The first, syn-rift phase, is characterized by tectonic thinning of the continental crust and high volcanic activity, and the second, post-rift phase, is characterized by ending of the rift process and rapidly decreasing volcanism. The volcanic activity of the North Croatian Basin is apparent in appearance of pyroclastic rocks, i.e. tuffs, which are more numerous in syn-rift phase of basin evolution.

In this master thesis, three tuff samples and their underlying and overlying beds were analyzed. Also, silt beds which overlay the whole Middle Miocene succession of the Bukova glava locality, not far from Našice town, were analyzed. Granulometric analyses, as well as the separation of heavy and light mineral fraction of tuff samples, were used. Bulk chemical analysis was used for chemical analysis of the samples, together with calcimetry analysis. XRD method was used for the determination of the tuff samples alteration products, and also for determination of specific mineral composition in heavy and light mineral fractions. Other than that, micropaleontological analysis and determination of nannofossil content of several samples were made. Analyses showed that tuff samples are mainly altered in clay minerals, i.e. smectites and micas. In the light and heavy mineral fraction of the first and fourth tuff samples, minerals characteristic for tuffs were found (volcanic glass, sanidine, plagioclase, micas, cristobalite, tridimite and opaque minerals, apatite, zirconium, granate, biotite, muscovite and chlorite). The third tuff shows presence of secondary minerals, like gypsum and jarosite, which resulted from oxidation of primary pyrite, with the dominant terrigenous ilmenite and cristobalite quartz, tridimite and micas in the light mineral fraction, and with barite, granate, zirconium, turmaline, clinozoisite, biotite, muscovite, and chlorite in the heavy mineral fraction. All of the three tuff samples belong to the neutral series of rocks. The active continental margin, which was in Middle Miocene in the area of northwest and middle East Carpathians, was presumed to be the source of pyroclastic material. Using the determined nannofossil content, it was proven that the first tuff belongs to Late Badenian, nannoplankton NN6 zone, while the third tuff also belongs to Late Badenian, but it was deposited at the very end of the Badenian, close to the boundary with Sarmatian. Frequent nannofossil forms found are *Coccolithus pelagicus* and numerous species of *Helicosphaera* genus. Such nannofossil content shows that the first tuff was deposited in deep-water environment with increased influx of nutrients, with the shallowing trend and decrease of

the amount of nutrients at the end of the Badenian, when the first tuff was deposited. The fourth tuff was deposited in a shallow marine environment of reduced salinity in the Sarmatian which is proved by the determination of microfossil assemblage with foraminifera *Anomalinoides dividens*, *Elphidium* aff. *aculeatum*, *E. josephinum*, *E. Grilli*, and with ostracod assemblage.

9. LITERATURA

- Bodine, Jr. M.W. & Fernald, T.H. (1973): EDTA dissolution of gypsum, anhydrite and Ca-Mg carbonates. *Journal of Sedimentary Petrology* 43/4, 1152–1156.
- Boynnton, W. V. (1984): Geochemistry of the rare earth elements: meteorite studies. U: Rare earth element geochemistry (ed. Henderson, P.). Elsevier, Amsterdam, 63–114.
- Cicha, I., Rögl, F., Rupp, C. & Ctyroka, J. (1998): Oligocene-Miocene foraminifera of the Central Paratethys. *Abhandlungen der Senckenbergischen Naturforschenden Gesellschaft* 549, 1–325, Frankfurt.
- Ćorić, S., Pavelić, D., Rögl, F., Mandić, O., Vrabac, S., Avanić, R., Jerković, L. & Vranjković, A. (2009): Revised Middle Miocene datum for initial marine flooding of North Croatian Basins (Pannonian Basin System, Central Paratethys). *Geologia Croatica* 62/1, 31–43.
- Fisher, R.V. & Schmincke, H.-U. (1984): *Pyroclastic Rocks*. Springer-Verlag, Berlin, 472 str.
- Folk, R.L. & Ward, W.C. (1957): Brazor River bar: a study in the significance of grain size parameters. *Journal of Sedimentary Petrology* 27, 3–26.
- Fowler, A.D. & Doig, R. (1984): The significance of europium anomalies in the REE spectra of granites and pegmatites, Mont Laurier, Quebec. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 47, 1131–1137.
- Gorjanović-Kramberger, D. (1908): Geologijaska prijedlogna karta Kraljevine Hrvatske-Slavonije. Tumač geologijaskoj karti Zagreb (zona 22, col. XIV) (Geologische Übersichtskarte des Königreiches Kroatien-Slavonien. Erläuterungen zur geologischen Karte von Agram, Zone 22, Col XIV). Naklada Kraljevske zemaljske vlade, Odjel za unutarnje poslove, Zagreb.
- Hohenegger, J., Ćorić, S. & Wagreich, M. (2014): Timing of the Middle Miocene Badenian Stage of the Central Paratethys. *Geologia Carpathica* 65/1, 55–66.
- Horváth, F. (1995): Phases of compression during the evolution of the Pannonian Basin and its bearing on hydrocarbon exploration. *Marine and Petroleum Geology* 12/8, 837–844.
- Jamičić, D. (1995): The role of sinistral strike-slip faults in the formation of the structural fabric of the Slavonian Mts. (Eastern Croatia). *Geologia Croatica* 48, 155–160.
- Jamičić, D., Brkić, M., Crnko, J. & Vragović, M. (1987): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100 000. Tumač za list L33-96 Orahovica (68 str.). Geološki zavod Zagreb (1986), Savezni geološki zavod, Beograd.
- Jamičić, D., Vragović, M. & Matičec, D. (1989): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100 000. Tumač za list L33-95 Daruvar (51 str.). Geološki zavod Zagreb (1988), Savezni geološki zavod, Beograd.

Janoušek, V., Farrow, C.M. & Erban, V. (2006): Interpretation of whole-rock geochemical data in igneous geochemistry: introducing Geochemical Data Toolkit (GCDkit). *Journal of Petrology* 47, 1255–1259.

Kochansky-Devidé, V. (1944): Fauna marinskog miocena južnog pobočja Medvednice (Zagrebačke gore). *Vjestnik Hrvatskog državnog geološkog zavoda i Hrvatskog državnog geološkog muzeja* 2–3, 171–280, Zagreb.

Konečný, V., Kováč, M., Lexa, J. & Šefara, J. (2002): Neogene evolution of the Carpatho-Pannonian region: an interplay of subduction and back-arc diapiric uprise in the mantle. *EGU Stephan Mueller Special Publication Series* 1, 105–123.

Korolija, B. & Jamičić, D. (1989): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100 000. Tumač za list L34-85 Našice (36 str.). Geološki zavod Zagreb, Savezni geološki zavod, Beograd.

Kovačić, M. & Grizelj, A. (2006): Provenance of the Upper Miocene clastic material in the southwestern part of the Pannonian Basin. *Geologica Carpathica* 57/6, 495–510.

Kovačić, M., Ćorić, S., Marković, F., Pezelj, Đ., Vrsaljko, D., Bakrač, K., Hajek-Tadesse, V., Bošnjak Makovec, M., Ritosa, A. & Bortek, Ž. (2015): Karbonatno-klastični sedimenti srednjeg i gornjeg miocena (kamenolom tvornice cementa kod Našica). 5. hrvatski geološki kongres - Vodič ekskurzija. Hrvatski geološki institut, Zagreb, 82–85.

Kovačić, M., Horvat, M., Pikija, M. & Slovenec, D. (2011): Composition and provenance of Neogene sedimentary rocks of Dilj gora Mt. (south Pannonian Basin, Croatia). *Geologia Croatica* 64, 121–132.

Kovačić, M., Vrsaljko, D., Pezelj, Đ., Premec Fuček, V., Hernitz-Kučenjak, V., Galović, I., Ćorić, S., Zalović, M. & Marković, F. (2017): A middle miocene marine deposition with pyroclastics. U: *Field Trip Guidebook* (eds. Kovačić, M., Wacha, L. & Horvat, M.). 7th International Workshop on the Neogene from the Central and South-Eastern Europe, Velika, 19–21, Zagreb.

Le Bas, M.J., Le Maitre, R.W., Steckeisen, A. & Zanettin, B. (1986): A chemical classification of volcanic rocks based on the total alkali-silica diagram. *Journal of Petrology* 27, 745–750.

Mackie, S., Cashman, K., Ricketts, G., Rust, A. & Watson, M. (2016): *Volcanic ash. Hazard Observation*. Elsevier Ltd., 288 str.

Mandic, O., de Leuw, A., Bulić, J., Kuiper, K.F., Krijgsman, W. & Jurišić-Polšak, Z. (2012): Paleogeographic evolution of the Southern Pannonian Basin: $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ age constrains on the Miocene continental series of Northern Croatia. *International Journal of Earth Sciences* 101, 1033–1046.

Mandic, O., Kurečić, T., Neubauer, T.A. & Harzhauser, M. (2015): Stratigraphic and paleogeographic significance of lacustrine molluscs from the Pliocene Viviparus beds in central Croatia. *Geologia Croatica* 68/3, 179–207.

- Marković, F. (2012): Miocenski tufovi Sjevernohrvatskoga bazena. Disertacija, Sveučilište u Zagrebu, 174 str.
- Martini, E. (1971): Standard Tertiary and Quaternary Calcareous Nannoplankton Zonation. *Proceedings of the 2nd Planktonic Conference*, Rim, 1970, 739–785.
- Mutić, R. (1979): Tufovi u donjohelvetskim naslagama na području Brestika i Bojne (Banija, Hrvatska). *Geološki vjesnik* 31, 253–266.
- Naimo, D., Balassone, G., Beran A., Amalfitano, C., Imperato, M. & Stanzione, D. (2003): Garnets in volcanic breccias of the Phlegraen Fields (southern Italy): mineralogical, geochemical and genetic features. *Mineralogy and Petrology* 77, 259–270.
- Pamić, J. (1997): Vulkanske stijene Savsko-Dravskog međuriječja i Baranje (Hrvatska). *Nafta*, Zagreb, 192 str.
- Pamić, J., Belak, M. & Slovenec, D. (1992/1993): Donjomiocenski trahandeziti (šošoniti) Krndije u Slavoniji (sjeverna Hrvatska). *Rad HAZU* 463, 27–47.
- Pamić, J., McKee, E.H., Bullen, T. & Lanphere, M.A. (1995): Tertiary volcanic rocks from Southern Pannonian Basin, Croatia. *International Geology Review* 37, 259–283.
- Pavelić, D. (2001): Tectonostratigraphic model for the North Croatian and North Bosnian sector of the Miocene Pannonian Basin System. *Basin Research* 12, 359–376.
- Pavelić, D., Avanić, R., Kovačić, M., Vrsaljko, D. & Miknić, M. (2003): An outline of the Evolution of the Croatian Part of the Pannonian Basin System. U: *Evolution of Depositional Environments from the Paleozoic to the Quaternary in the Karst Dinarides and the Pannonian Basin* (eds. Vlahović, I. & Tišljär, J.). 22nd IAS Meeting of Sedimentology. Opatija, Field Trip Guidebook, 155–161, Zagreb.
- Pavelić, D., Avanić, R. & Zupanić, J. (2000): Ottnangian lacustrine sediments on Mt. Medvednica: facies, depositional environments, and tectonic controls (Pannonian Basin System, Croatia). U: *Proceedings* (eds. Vlahović, I. & Biondić, R.). 2. hrvatski geološki kongres, Cavtat-Dubrovnik, 339–343, Zagreb.
- Pavelić, D. & Kovačić, M. (2018): Sedimentology and stratigraphy of the Neogene rift-type North Croatian Basin (Pannonian Basin System, Croatia): A review. *Marine and Petroleum Geology* 91, 455–469.
- Pavelić, D., Kovačić, M., Miknić, M., Avanić, R., Vrsaljko, D., Bakrač, K., Tišljär, J., Galović, I. & Bortek, Ž. (2003): The Evolution of the Miocene Environments in the Slavonian Mts. Area (northern Croatia). U: *Evolution of Depositional Environments from the Paleozoic to the Quaternary in the Karst Dinarides and the Pannonian Basin* (eds. Vlahović, I. & Tišljär, J.). 22nd IAS Meeting of Sedimentology. Opatija, Field Trip Guidebook, 173–181, Zagreb.
- Pearce, J. A., Harris, N. B.W. & Tindle, A. G. (1984): Trace element discrimination diagrams for the tectonic interpretation of granitic rocks. *Journal of Petrology* 25, 956–983.

- Pearce, J.A. (1996): A users guide to basalt discrimination diagrams. U: Trace element geochemistry of Volcanic Rocks: Applications for Massive Sulphide Exploration (ed. Wymann, D. A.). Geological Association of Canada, Short Course Notes 12, 79–113.
- Perch-Nielsen, K. (1985): Mesozoic Calcareous Nannofossils. U: Plankton Stratigraphy (eds. Bolli, H. M., Saunders, J. B. & Perch-Nielsen, K.);, Cambridge University Press, Cambridge, 329–426.
- Poppe, L.J., Paskevich, V.F., Hathaway, J.C. & Blackwood, D.S. (2001): A Laboratory Manual for X-Ray Powder Diffraction. USGS Open-File Report 01-041.
- Royden, L.H. (1988): Late Cenozoic tectonics of the Pannonian Basin System. U: The Pannonian Basin. A Study in Basin Evolution (eds. Royden, L.H. & Horváth, F.). American Association of Petroleum Geologists Memoirs 45, 27–48.
- Saftić, B., Velić, J., Sztanó, O., Juhász, G. & Ivković, Ž. (2003): Tertiary Subsurface Facies Source Rock and Hydrocarbon Reservoirs in the SW Part of the Pannonian Basin (Northern Croatia and South Western Hungary). *Geologia Croatica* 56/1, 101–122.
- Šparica, M., Buzaljko, R. & Pavelić, D. (1987): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100 000. Tumač za list L34-97 Slavonski Brod (52 str.). Geološki zavod Zagreb i „Geoinženjering“ OOUR institut za geologiju Sarajevo (1986), Savezni geološki zavod, Beograd.
- Šparica, M., Juriša, M., Crnko, J., Šimunović, A., Jovanović, Č. & Živanović, D. (1980): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100 000. Tumač za list L33-108 Nova Kapela (52 str.). Institut za geološka istraživanja Zagreb i Institut za geologiju Sarajevo (1972), Savezni geološki zavod, Beograd.
- Ustaszewski, K., Herak, M., Tomljenović, B., Herak, D. & Matej, S. (2014): Neotectonics of the Dinarides-Pannonian Basin transition and possible earthquake sources in the Banja Luka epicentral area. *Journal of Geodynamics* 82, 52–68.
- Winchester, J.A. & Floyd, P.A. (1977): Geochemical discrimination of different magma series and their differentiation products using immobile elements. *Chemical Geology* 20, 325–343.
- Yamamoto, K., Sugisaki, R. & Arai, F. (1986): Chemical aspects of alteration of acidic tuffs and their application to siliceous deposits. *Chemical Geology* 55, 61–76.
- Zečević, M., Velić, J., Sremac, J., Troškot-Čorbić, T. & Garašić, V. (2010): Significance of the Badenian petroleum source rocks from the Krndija Mt. (Pannonian Basin, Croatia). *Geologia Croatica* 63/2, 225–239.
- Zimbelman, D.R., Rye, R.O. & Breit, G.N. (2005): Origin of secondary sulfate minerals on active andesitic stratovolcanoes. *Chemical Geology* 215, 37–60.